Ueber die spezifische Wärme von Gasen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Friedrich Keutel
aus Hannover.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 1. August 1910.

Referenten:

Prof. Dr. **Nernst.**

Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533914_0147

Einleitung.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen $\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$ in Gasen wurden in der folgenden Untersuchung Schallgeschwindigkeitsmessungen benutzt, die allgemein nach 2 Methoden ausgeführt werden können. Die erste Methode ist eine direkte, bei der die vom Schall zum Zurücklegen einer bestimmten Strecke gebrauchte Zeit gemessen wird. Ihre Genauigkeit hängt also nur von zwei Messungen, einer Strecken- und einer Zeitmessung, ab und wächst mit der Länge des Weges. Ihrer prinzipiellen Einfachheit steht jedoch der Umstand gegenüber, daß mit den zu untersuchenden Gasen angefüllte, genügend große, gasdichte Räume experimentell meist nicht zu verwirklichen sind; sodann können solch große Räume praktisch kaum auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden, was unbedingt wegen der großen Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur erforderlich ist (bei Luft etwa 0,6 m pro Grad). Daher ist sie auch bis jetzt nur zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in freier Luft verwandt worden, wenn man von einigen fehlerhaften Versuchen Regnaults an andern Gasen absieht, der Gas- und Wasserleitungsröhren von erheblichem Durchmesser benutzte. Die zweite, indirekte, Methode beruht auf der Messung von Schwingungszahlen und Wellenlängen. Diese Messungen können auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Die Schwingungszahl kann meist leicht bestimmt werden; rein objektiv z. B.

graphisch mit einer Stimmgabel, durch Photographieren des schwingenden Körpers mit einem rotierenden Film, auch subjektiv aus Schwebungen, ferner indirekt z. B. durch rein elektrische Messungen bei Anwendung eines Poulson-Bogens[1]. Für die Messung der Wellenlänge sind ebenfalls mehrere Methoden vorhanden. Zunächst mit Hilfe von selbsttönenden Gassäulen, wie bei Orgelpfeifen; jedoch ist diese Art der Bestimmung nicht einwandfrei, weil durch Störungen des Gasstromes die Wellenlänge in keiner einfachen Beziehung mehr zur Länge der Pfeife steht. Dann durch die Interferenzmethode von Quincke[2] und schließlich durch die Methode von Kundt[3], die auf der Erzeugung von stehenden Wellen in einer abgeschlossenen Gassäule und deren Sichtbarmachung durch ein leichtbewegliches Pulver beruht. Diese letztere Methode ist bis jetzt von allen obigen am meisten benutzt, vor allem wegen der großen erreichbaren Genauigkeit und verhältnismäßigen Einfachheit. Bei den vorliegenden Versuchen wurde sie ebenfalls verwandt, jedoch im wesentlichen in einer von U. Behn und H. Geiger[4] angegebenen modifizierten Form. Diese bietet gegenüber der gebräuchlichen Ausführung der Kundtschen Methode zwei große Vorteile; erstens, daß man es mit einer bestimmten Gasmasse zu tun hat, die sich auch im Verlauf der Untersuchung nicht ändern, vor allen Dingen nicht verunreinigt werden kann; zweitens, daß man mit zwei schwingenden Enden experimentiert, wodurch die stehenden Wellen bedeutend intensiver werden. Hierdurch wird dann auch die Untersuchung leichter Gase oder auch von Gasen unter geringem Druck ermöglicht, deren Energie beim Experimen-

---

1. E. Dieckmann, Diss. Berlin 1908.
2. G. Quincke, Pogg. Ann. 128. 177. 66.
3. A. Kundt, ib. 127. 497. 66; 128. 388. 66; 135. 337. 527. 68.
4. Ueber eine Modifizierung der Kundtschen Methode usw. Verh. d. Phys. Ges. IX. Jahrg. Nr. 22.

tieren mit einem schwingenden Ende sonst leicht so klein ist, daß das in dem Rohr befindliche leichtbewegliche Pulver von der schwingenden Gasmasse nicht mehr in Bewegung gesetzt werden kann.

A. Experimenteller Teil.

1. Allgemeiner Teil.

Die Kundtsche Methode in der von U. Behn und H. Geiger angegebenen modifizierten Form, der „Einrohrmethode", wird im Prinzip folgendermaßen ausgeführt. Ein genügend langes und weites Glasrohr wird mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt und mit einer geringen Menge eines leichtbeweglichen Pulvers beschickt. Darauf wird das Glasrohr an beiden Enden gleichmäßig zugeschmolzen, so daß die beiden Enden möglichst symmetrisch sind, und auch der Schwerpunkt des ganzen Rohres mit dem Mittelpunkt der Längsachse zusammenfällt. Ist letzteres nicht genügend der Fall, so sind nachher bei den Versuchen die Staubfiguren meist nicht gleichmäßig, sie weisen einen Gang in der Länge von dem einem Ende des Rohres zum andern auf. Klemmt man nun ein solches Rohr in der Mitte ein und bringt es durch Anreiben zum Tönen, so erhält man im allgemeinen keine Figuren, weil eben die Rohrlänge kein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge des betreffenden Tones in der eingeschlossenen Gasmasse ist, also keine Resonanz besteht zwischen der Gassäule und dem Glasrohr in bezug auf die Wellenlänge des Tones. Hat allerdings das Gas eine größere Dichte, so treten oft auch ohne „Abstimmung" Staubfiguren auf, die jedoch wegen ihrer Unregelmäßigkeit zu Messungen ungeeignet sind. Um jetzt doch noch Resonanz zu erhalten, gibt es zwei Wege: Entweder man ändert die Tonhöhe des Rohres, indem man seine Masse ändert, oder man verändert die Tonhöhe der eingeschlosse-

nen Gassäule durch Temperaturänderung. Denn in diesem letzteren Falle ist die Wellenlänge des betreffenden Tones in dem Gas verhältnismäßig stark von der Temperatur abhängig, während dies bei dem Glasrohr nur sehr wenig der Fall ist. Auf diese Weise kann man dann einen der Temperaturpunkte erreichen, an dem das Glasrohr in Resonanz mit dem eingeschlossenen Gase ist. U. Behn und H. Geiger haben nur die erste Art der Abstimmung gewählt, die Vergrößerung der Masse des tönenden Glasrohres. Sie kitten an seine Enden kleine Metallscheiben von etwa 1 mm Dicke und einem Durchmesser, der etwas kleiner als der Rohrdurchmesser ist und verändern so durch Belastung der Rohrenden in einfacher Weise die Schwingungszahl des Rohres, also seine Tonhöhe. Je nach der Zahl der angekitteten Scheiben variiert die Tonhöhe und man kann ganz gut durch eine genügende Anzahl Scheiben die Tonhöhe auf die Hälfte herabsetzen, wobei nur darauf zu achten ist, daß die Kittung der Scheiben sorgfältig ausgeführt wird, da sonst die Scheiben bei den heftigen Erschütterungen der beiden Rohrenden, die als Wellenbäuche schwingen, weggeschleudert werden. Hat man nun durch passende Belastung der Rohrenden ein solches Rohr abgestimmt, so treten schon bei ganz schwachem Anreiben in ihm sofort die Staubfiguren auf, und ist gerade diese Leichtigkeit des Auftretens ein gutes Mittel zur Beurteilung, wie weit eine Abstimmung erreicht ist. Das weitere Verfahren ist dann ähnlich wie bei Kundt. Man bringt das eine Ende des Gasrohres — mit diesem Ausdruck möge das beiderseits zugeschmolzene Glasrohr, das mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist, bezeichnet werden — so dicht wie möglich an eine einerseits offene Glasröhre heran, deren anderes Ende mit einem verschiebbaren Stempel verschlossen ist. Dieses mit der äußeren Luft in Verbindung stehende Rohr, das „Wellenrohr", ist ebenfalls mit einem leichten Pulver wie das Gasrohr beschickt. Es wird nun das Gasrohr durch

Anreiben zum Tönen gebracht, und dabei solange der Stempel des Wellenrohres verschoben, bis sich möglichst leicht Staubfiguren in ihm anzeigen, also sich auch in diesem Rohr stehende Wellen bilden.

2. Vorbereitungen und Vorversuche.

Die Vorbereitung der Röhren.

Das Wellenrohr bestand aus einem ca. $1^1/_2$ m langen Glasrohr mit einem Durchmesser von 32 mm. An dem einen Ende befand sich ein leicht verschiebbarer Stempel, der aus einer dicken Korkscheibe geschnitten und auf ein Glasrohr als Stiel aufgekittet war. Die Gasröhren waren meist $^3/_5$ bis $^4/_5$ so lang und hatten ca. 30 mm Durchmesser. Gas- und Wellenrohr waren also stets weit genug, um jede Korrektion für die Verringerung der Schallgeschwindigkeit durch den Einfluß der Rohrwände unnötig zu machen[1]. Bei der Auswahl der Glasröhren wurde darauf geachtet, daß sie überall gleichen Durchmesser hatten und im Innern ganz knotenfrei waren, weil diese Glasknoten und Unebenheiten, wenn sie gerade in eine Staubfigur zu liegen kommen, deren regelmäßige Ausbildung derartig stören, daß sie zur Messung meist untauglich werden. Die Röhren wurden nun mit Wasser gereinigt und dann an dem einen Ende recht gleichmäßig zugeschmolzen, während an dem anderen Ende ein kleines Rohr angeblasen wurde (s. Figur 1. G ist das Gasrohr mit dem Ansatzstück A). Sodann wurden die Röhren an der Wasserluftpumpe etwas evakuiert, um sie leicht mit Salpetersäure füllen zu können. Die Salpetersäure wurde dann bis zum Kochen erhitzt und die Röhre kräftig mit ihr ausgeschüttelt, damit sie eine gleichmäßig reine Oberfläche erhielt. Die Säure wurde dann mit der Pumpe entfernt und

1. cf. Kundt, l. c.

mit Wasser nachgespült. Zum Schluß wurden die Röhren noch längere Zeit mit destilliertem Wasser ausgekocht. So war durch die Entfernung der löslichen Alkalischicht die Bildung der sonst immer auf Glas befindlichen Wasserhaut verhindert, und das Pulver behielt während der ganzen Versuche seine gleichmäßige Leichtbeweglichkeit bei.

Das Pulver.

Als Pulver für die Staubfiguren in den Röhren wurde Lykopodium und SiO_2 benutzt; letzteres in dem Falle, wo ein chemischer Einfluß des Gases auf Lykopodium zu erwarten gewesen wäre. Das SiO_2 war chemisch rein von Kahlbaum bezogen. Es wurde in einem Achatmörser zerrieben und gebeutelt, um ein gleichmäßiges Pulver zu erhalten. Ein Unterschied in bezug auf die Wellenlänge zwischen den beiden Pulvern konnte bei einer größeren Reihe von Vergleichsversuchen nicht festgestellt werden. Aufbewahrt wurden sie im Exsikkator, um sie leicht beweglich zu erhalten. Aus demselben Grunde wurde nach fast jedem Versuch das Pulver im Wellenrohr erneuert.

Die Aufstellung der Röhren und das Anreiben.

Bei den Versuchen wurde das Gasrohr in ein schweres Stativ eingeklemmt und dann das Wellenrohr, das auf zwei mit einer Rinne versehene Korkklötze gelagert war, möglichst dicht mit seinem offenen Ende herangeschoben, ohne es jedoch zu berühren. Ferner wurde darauf gesehen, daß die Achsen beider Röhren eine Gerade bildeten. Angerieben wurde mit einem Stück Tuch, das mit Glyzerin angefeuchtet war. Anfängliche Versuche mit Wasser ergaben, daß durch die Verdunstung auf der Oberfläche des durch das Anreiben

feuchten Gasrohres eine Temperaturverminderung in dem Gase hervorgebracht wurde, so daß sowohl in den beiden Hälften des Gasrohres, als auch zwischen dem Gas- und dem Wellenrohr eine Temperaturdifferenz bestand, die sich zwar durch Anfeuchten beider Rohre hätte vermeiden lassen; hierdurch wäre dann aber eine genaue Bestimmung der Temperatur des Gases schwierig geworden. Deshalb wurde wegen seines kleinen Dampfdruckes Glyzerin genommen, dem jedoch so viel Wasser zugesetzt wurde, daß man damit beim Anreiben gerade einen Ton erzeugen konnte; mit reinem Glyzerin gelingt das Anreiben nicht. Ferner wurde stets nur ganz schwach und vor allem auch nur kurz angerieben, weil bei Resonanz so wie so schon die Wellen beim geringsten Anreiben entstehen, und alles überflüssige Reiben direkt einer guten Ausbildung der Wellen entgegensteht. Auf diese Weise machen sich auch Störungen durch Savartsche Spiralen am wenigsten bemerkbar[2]. Da ferner für das Optimum der Wellen immer eine bestimmte Intensität des Anreibens nötig ist, und da das Gasrohr eine geringere, das Wellenrohr eine größere Intensität verlangt, so muß man mit jeder Röhre erst längere Zeit probieren, bis man die richtige Tonstärke für die gleichzeitige Bildung von guten Wellen in beiden Röhren gefunden hat. Schließlich sei hier noch erwähnt, daß bei Versuchen, ein Rohr mit zwei Knoten anzureiben, sich die merkwürdige Erscheinung zeigte, daß man nicht die nächst höhere Oktave, sondern einen tieferen Ton erhielt. Die Knoten schienen dabei weniger weit als $^1/_4$ Rohrlänge von den Enden des Rohres zu liegen.

Die Temperaturmessung.

Hierzu dienten drei Thermometer mit horizontalem Quecksilbergefäß, wie sie in Analysenwagen gebräuchlich

2. cf. Kundt, l. c.

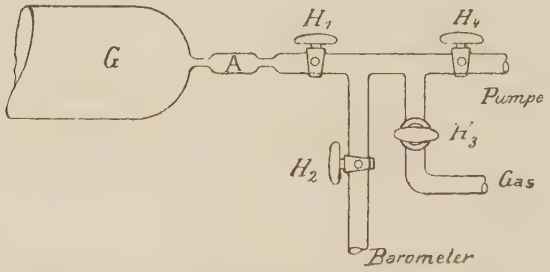
sind. Um ihre Uebereinstimmung bei Zimmertemperatur zu prüfen, wurden sie zusammen in ein Gefäß mit Wasser getaucht und zwischen 15 bis 25° beobachtet. In diesem Intervall zeigten sie keine meßbaren Abweichungen von einander. Sie waren in halbe Grade geteilt, wobei sich die $^1/_{20}$ Grade noch leicht schätzen ließen. Bei den Versuchen wurde stets auf eine Temperaturgleichheit der drei Thermometer von $^1/_{10}$ Grad geachtet. Sie waren dicht neben den Röhren angebracht, und zwar das eine an dem Ende des Gasrohres, das angerieben wurde, das andere an der „Berührungsstelle" der beiden Röhren, und das dritte kurz vor dem Stempel im Wellenrohr.

Die Vorbereitung der Röhren zur Füllung.

Bevor die Gasröhren mit den Gasen gefüllt wurden, mußten sie von jeder Spur Feuchtigkeit befreit werden. Zu diesem Zweck wurden sie in ein eisernes Rohr geschoben von etwas größerer Länge und Breite. Zwei über die Enden des Glasrohres geschobene Asbestringe hielten sie von den Wandungen der eisernen Röhre ab. Darauf wurde das kurze Ansatzrohr an dem Gasrohr mit einer Quecksilberpumpe verbunden und das eiserne Rohr kräftig erhitzt, während mit der Pumpe evakuiert wurde. Nach dem Erkalten wurde „reine" Luft in langsamen Strome in das Gasrohr gelassen, das Rohr dann von der Pumpe abgeschnitten und eine kleine, aber zunächst beliebige Menge Pulver hineingeschüttet. — Unter „reiner" Luft soll im folgenden kohlendioxyd- und wasserdampffreie Luft verstanden sein, erhalten durch langsames Hindurchströmen durch Röhren, die mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd beschickt waren. — Das so getrocknete und mit trockenem Pulver beschickte Rohr war nunmehr zur Füllung fertig.

Die Füllung der Röhren.

Hierzu wurde das Gasrohr mit einem Verbindungsstück versehen, das zur Luftpumpe, zu einem Heberbarometer und dem betreffenden Gase führte. Chlor und Ammoniak wurden gewöhnlichen Bomben entnommen, die bei H_3 luftdicht (durch Vakuumschlauch und Verkleben mit Marineleim) angeschlossen waren. H_2 führte zu einem Heberbarometer, H_4 zur Luftpumpe. E_1 und E_2 waren Einschnürungen, um das Gasrohr leicht abschmelzen zu können.



Zunächst wurden alle Hähne geöffnet und evakuiert. Dann wurde die Pumpe durch H_4 abgeschlossen und alles auf Dichtigkeit geprüft, worüber das Barometer Auskunft gab. Letzteres wurde nunmehr durch H_2 abgeschlossen, einmal um es vor Zertrümmerung zu bewahren für den Fall, daß das Gas aus den Bomben zu schnell in das Vakuum strömen sollte, sodann um bei Chlor und Stickstofftetroxyd das Quecksilber im Barometer möglichst lange vor den Einwirkungen der Gase zu schützen. Nachdem dann der Gasstrom aus der Bombe so gering wie möglich eingestellt war, wurde H_2 langsam geöffnet, worauf das Quecksilber in dem offenen Schenkel des Barometers stetig ohne zu schwanken sank bis zu einem auf einer am Barometer befindlichen Skala schon vorher markierten Punkt. War dieser erreicht, so wurde schnell H_3 geschlossen und darnach sofort der Hahn an der Bombe. Hierauf wurde der Stand des Baro-

meters in beiden Schenkeln abgelesen und die Temperatur, bei der die Füllung von G stattfand, notiert. Zum Schluß wurde noch H_1 geschlossen und das Gasrohr G bei E_2 abgeschmolzen.

Das Barometer.

Es bestand aus zwei gleichweiten Schenkeln. Da bei Chlor und Stickstofftetroxyd das Quecksilber angegriffen wurde, so durfte das Gas nur kurze Zeit mit dem Quecksilber in Berührung sein, wobei jedes Schwanken der Quecksilbersäule vermieden werden mußte. Hierdurch wurde erreicht, daß nur die Oberfläche und auch diese nur wenig wegen der kurzen Zeit angegriffen werden konnte. Bei den Versuchen mit Stickstofftetroxyd wurde außerdem das Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure ca. 1 cm hoch überschichtet. (Ueber die genaue Bestimmung des Druckes siehe weiter unten bei Stickstofftetroxyd.) Nach jeder solchen Messung mußte das Barometer gereinigt werden. Um dies leicht ausführen zu können war es an seinem oberen Ende mit einer horizontol gelegten ~ -förmigen Kapillare versehen, die an ihrem nach oben gebogenen Ende einen gut schließenden Glashahn trug. Um es zu reinigen, konnte so das Barometer mit Hilfe einer Pumpe leicht ausgespült werden. Beim Füllen wurde die Barometerröhre stark erwärmt und schräg gehalten, so daß mit Hilfe einer Luftpumpe das Quecksilber leicht durch die Kapillare bis zum Hahn gesogen werden konnte. Beim Vertikalstellen der Röhre riß dann der Quecksilberfaden in der Kapillare ab, so daß ein sicherer Quecksilberverschluß zwischen dem Hahn und dem Vakuum im Barometer durch den in der Kapillare gebliebenen Quecksilberfaden gewährleistet wurde.

Die Abstimmung der Röhren.

Zunächst galt es nun die richtige Pulvermenge zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde ein großer Teil des Pulvers durch Klopfen der Röhre in den Ansatz A gebracht und nur soviel in der Röhre gelassen, wie gerade zum sicheren Anzeigen der Staubfiguren erforderlich schien[3]. Hierauf wurde das Gasrohr durch Anreiben zum Tönen gebracht, worauf bei den Gasen größerer Dichte sofort, wenn auch unregelmäßig, Staubfiguren erschienen. An diesen konnte man erkennen, ob die richtige Menge Pulver in der Röhre war. War dies durch einiges Probieren erreicht, so wurde noch bei E_1 abgeschmolzen, wobei das überflüssige Pulver in dem Ansatzstück A sich befand. Damit war das Rohr zur eigentlichen Abstimmung fertig. Bei Gasen von größerer Dichte war dies verhältnismäßig leicht, dagegen bot die Einstellung auf Resonanz bei Gasen geringerer Dichte zum Teil erhebliche Schwierigkeiten. Zum Abstimmen wurden Scheiben aus Kupfer und Aluminium von 1 und $^1/_2$ mm Dicke und einem Durchmesser, der etwas kleiner war als der des Gasrohres, benutzt. Ein Teil von ihnen war mit einer konischen Ausbohrung versehen, damit die Berührungsfläche der Metallscheibe mit dem gekrümmten Rohrende möglichst groß war, und die Kittung haltbar ausgeführt werden konnte. Als Kitt wurde Siegellack benutzt, der sich vorzüglich bewährte, so daß selbst eine Belastung von 6 und mehr Scheiben an jedem Rohrende trotz der heftigen Schwingungen als Wellenbräuche nur selten abgeschleudert wurde. Bei dieser Art der Abstimmung durch Gewichte bildeten sich bei dichteren Gasen stets gut ausgebildete Staubfiguren, jedoch nicht immer bei Gasen geringerer Dichte, weil bei diesen die Resonanz sehr temperaturempfindlich ist. War einmal für einen Augenblick durch

---

3. Kundt, Pogg. Ann. 135 p. 527. 68.

Ankitten von Scheiben Resonanz in einer solchen Röhre hergestellt, so war sie gewöhnlich schon beim nächsten Anreiben kaum noch vorhanden. Da sich nämlich beim Ankitten der Scheiben eine Erwärmung der Rohrenden und dadurch auch des Gasinhaltes nicht vermeiden läßt, so ist es klar, daß die beim Ankitten erzielte Resonanz bald wieder infolge der Abkühlung der Rohrenden verschwinden muß. Diese Temperaturempfindlichkeit ist bei Gasen größerer Dichte bei weitem nicht in dem Maße vorhanden, da der Gasinhalt dieser Röhren sich dann als erzwungene Schwingung bewegen dürfte, während die Gase geringerer Dichte nur freie Schwingungen ausführen, also sich nur dann in Schwingungen versetzen lassen, wenn die Gassäule sich mit der Glasröhre in vollkommener Resonanz in bezug auf die Wellenlänge des Tones befindet. Hiermit soll natürlich keineswegs gesagt sein, daß ein Gas geringerer Dichte z. B. Ammoniak unter dem Druck von $^1/_5$ Atm. keine erzwungene Schwingung mehr machen könnte, sondern nur, daß bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die beim Anreiben angewandte Energie nicht groß genug ist, um einem stark verdünnten Gase eine erzwungene Schwingung aufzuzwingen. Weil man zwischen zwei Kittungen jedesmal längere Zeit warten mußte, bis das Rohr gleichmäßig wieder Zimmertemperatur angenommen hatte und dann erst anreiben konnte, um zu sehen, ob man sich dem Resonanzpunkt näherte, so dauerte es oft mehrere Stunden, bis man wußte, bei welcher Belastung der Rohrenden wohl Resonanz zu erwarten war. Hierbei kam es dann auch öfter vor, daß man den Resonanzpunkt beim Ankitten neuer Scheiben übersprang, also die Rohrenden auf einmal zu viel belastete, infolgedessen man längere Zeit herumprobieren und suchen mußte. War dann endlich der Resonanzpunkt erreicht, so verschwand die Resonanz häufig nach einigen Stunden wieder, wahrscheinlich durch eine allmähliche Aenderung der Zimmertemperatur, worauf im Anfang bei den Ver-

suchen mit stark verdünnten Gasen nicht genügend geachtet war. Daher wurde gewissermaßen der umgekehrte Weg eingeschlagen, indem durch Gewichtsabstimmung zunächst ungefähr auf Resonanz eingestellt wurde und dann die Zimmertemperatur in dem Intervall von ca. 15—25° langsam so lange verändert wurde, bis vollständige Resonanz eintrat. Dies war im Winter sehr leicht möglich durch Oeffnen der Fenster und Regulieren der Luftheizung. Hierbei wurde also neben der Abstimmung durch Belastung der Rohrenden gleichzeitig noch eine Temperaturabstimmung benutzt, wenn auch nur in geringen Grenzen. Die so einmal ermittelte Temperatur mußte dann natürlich bei allen Versuchen mit derselben Röhre aufs genaueste eingehalten werden.

Einzelne experimentale Angaben.

Die Glashähne waren bei Ammoniak mit gewöhnlichem Hahnfett, das wenig Dämpfe abgab, geschmiert, während bei Chlor und Stickstoffitetroxyd Phosphorpentoxyd benutzt wurde. Als Luftpumpe diente eine Töplersche Quecksilberpumpe, an die eine längere P_2O_5 als Trockenmittel enthaltende Röhre angeblasen war. Bei Chlor und Ammoniak, die, wie schon erwähnt, gewöhnlichen Bomben entnommen wurden, war es im Anfang nicht leicht, die Bombe nur ganz wenig zu öffnen. So passierte es einmal bei Ammoniak, daß im ersten Augenblick das Gas zu heftig herausströmte und infolgedessen der Vakuumschlauch, durch den die Bombe bei H_3 angeschlossen war, in seiner ganzen Länge aufgerissen wurde. Doch ließ sich dies später dadurch vermeiden, daß man die Bombe, bevor sie mit dem Schlauch verbunden wurde, erst einmal kurz öffnete und dann wieder gerade sicher verschloß. Beim Oeffnen legte man sich dann mit dem ganzen Körpergewicht auf das Ventil und so konnte

man leicht einen beliebig kleinen Gasstrom aus der Bombe herauslassen.

Die Staubfiguren waren, besonders bei größeren Dichten, gut ausgebildet, wozu wesentlich beitrug, daß immer nur einmal angerieben wurde. Das Pulver wurde vor jedem Versuch als dünner Streifen am Boden ganz gleichmäßig in der Röhre verteilt und diese dann etwas um ihre Längsachse gedreht, so daß sich der dünne Pulverstreifen seitwärts an der Wand befand. So wurden sehr gleichmäßige Figuren erhalten, etwa vom Aussehen der Figur 2. In einigen Fällen, wenn bei geringen Drucken sehr kurz angerieben wurde, kam es vor, daß die Ränder zweier benachbarter Halbwellen fast parallel zu einander lagen und infolgedessen der Knoten meist nur wenig angezeigt war. Dann wurde mit Vorteil folgende Einrichtung benutzt: Zwei schwarze Papierringe, die eben auf die Röhre paßten, wurden auf diese parallelen Ränder solch zweier Halbwellen eingestellt, und dann wurden die inneren Ränder der beiden schwarzen Papierstreifen gemessen, so daß man den Knoten, der ja genau in der Mitte liegen mußte, leicht ermitteln konnte. Savartsche Spiralen traten hin und wieder auf, besonders bei geringen Drucken, konnten aber leicht schon am äußeren Aussehn der Wellen erkannt werden. Flecke von den benutzten Pulvern, die sich einige Male an den Rohrwendungen zeigten, schienen durch elektrische Ladung derselben verursacht zu sein, da sie durch geringe Erwärmung verschwanden.

Messung der Wellenlängen und ihre Verrechnung.

Die einzelnen Wellenzüge wurden mit einem Stahlbandmaß gemessen, das vorher mit einem guten Glasmaßstab verglichen war. Das Bandmaß erwies sich als gleichmäßig

durchgeteilt und stimmte innerhalb der Ablesefehler völlig mit dem Glasmaßstab überein. Eine sehr große Annehmlichkeit bei der Ablesung der einzelnen Halbwellen war, daß sich die Röhren mit den Staubfiguren umdrehen ließen. Dadurch kamen die Staubfiguren an die obere innere Seite der Röhren zu liegen, und ließen sich so durch direktes Auflegen des Bandmaßes auf die Staubfiguren die Wellenlängen leicht ablesen. Von besonderem Vorteil war dies Umdrehen bei gefärbten Gasen, wie Chlor beim Druck von 1 Atm. und Stickstofftetroxyd, bei denen ein Ablesen mit untergelegtem Maßstab mit bedeutender Unsicherheit behaftet gewesen wäre. Die aus der Parallaxe stammenden Ablesefehler konnten dadurch völlig vermieden werden, weil die Teilung des Bandmaßes am Rande mit dem Objekt, den Wellen, praktisch zusammenfiel. Alle diese Messungen mußten selbstverständlich ohne die geringste Erschütterung der Röhre ausgeführt werden, weil sonst die nur lose an der Wand liegenden Staubteilchen herunterfielen. Dies kam auch öfter vor, wodurch dann der betreffende Versuch mißlungen war. Um die Staubfiguren für das Auge besser sichtbar zu machen und damit die Genauigkeit der Messung zu steigern, wurde bei den Messungen ein matter, schwarzer Papierstreifen unter das Rohr geschoben. Besonders bei künstlichem Licht zeichneten sich so die weißen resp. bei Lykopodium hellgelben Staubfiguren scharf von dem schwarzen Untergrunde ab. Um die Messungen möglichst ohne jede Erschütterung vornehmen zu können, war das Stahlbandmaß wagerecht zwischen 2 Stativen ausgespannt, und die betreffende Röhre wurde dann auf Korkunterlagen vorsichtig darunter geschoben. Je weniger Pulver man dabei in den Röhren benutzt, desto regelmäßiger bilden sich die Staubfiguren, und um so geringer ist die Gefahr, daß sie beim Umdrehen der Röhre von der Wand herunterfallen. Gemessen wurde jede einzelne Welle, wobei die an den Enden des Gas- und Wellenrohres befindlichen Wellen-

züge — je nach ihrer Beschaffenheit 2—3 Halbwellen — weggelassen wurden, da sie nicht so gut wie die übrigen ausgebildet sind[4]. Jede Halbwelle wurde an drei verschiedenen Stellen gemessen, wobei sich stets sehr gut untereinander übereinstimmende Resultate ergaben. Wichtig ist ferner beim Anreiben, daß beide Röhren genau wagerecht und in einer Graden liegen, weil sonst jede einzelne Welle nicht in sich symmetrisch ist und die Wellen schief zur Achse der Röhre liegen[5]. Doch zeigte sofort der Augenschein, ob vor allem das Gasrohr beim Anreiben horizontal geblieben war; denn ein Verschieben war beim Anreiben immerhin möglich, weil das Rohr wegen seiner geringen Festigkeit nicht unverrückbar eingeklemmt werden konnte, zumal das Anreiben, besonders bei verdünnten Gasen, immerhin mit einigem Kraftaufwand geschah. Die Berechnung wurde anfangs nach der Methode der kleinsten Quadrate in der von Kundt[6] angegebenen Weise ausgeführt. Man subtrahiert die gleich weit von den Enden abstehenden Ablesungen (A) von einander, multipliziert jede dieser Differenzen mit der Anzahl der dazwischen liegenden Halbwellen (n, n — 2, n — 4, . . .), addiert alle Produkte und dividiert durch

$$\frac{n\,(n+1)\,(n+2)}{1\,.\,2\,.\,3}\,.$$

Ist n (Anzahl der Halbwellen) gerade, so ist dieser letzte Ausdruck die Summe der Quadrate aller geraden Zahlen bis n, ist n ungerade, die Summe aller ungeraden. So erhält man für die halbe Wellenlänge den Ausdruck

---

4. Kundt, Pogg. Ann. 135, 337. 68.

5. cf. P. P. Koch, Ann. d. Phys. 26 p. 567 08. K. hat hier bei seinen Versuchen dieselben Erfahrungen gemacht.

6. l. c. p. 359.

Aus den mitgeteilten Werten geht also hervor, daß die Differenz zwischen den als arithmetisches Mittel und den nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnenen Resultaten sehr klein ist. Berücksichtigt man ferner, daß die mittleren Beobachtungen bei den nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnenen Werten nur ein kleines Gewicht bei der Ausrechnung erhalten, also nur einen kleinen Einfluß auf den Endwert ausüben können, und daß gerade die in der Mitte der Röhre befindlichen Wellenzüge meist regelmäßiger ausgebildet sind als die an den Enden, so sieht man, daß die Ausrechnung der Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate keine wesentliche Verbesserung des Resultates bringen kann. Es sind eben, was gerade bei Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate vorausgesetzt wird, nicht alle Wellen ganz gleichmäßig ausgebildet, und zeigen sich diese Störungen nach den Enden hin meist häufiger. Aus diesen Gründen wurde das arithmetische Mittel als wahrscheinlichster Wert bei den folgenden Beobachtungen zugrunde gelegt, jedoch, um alle Werte gleichmäßig zu berücksichtigen, in folgender Weise: Ist 2m die Anzahl der Glieder und a_1, a_2, a_3, . . . die Größe des ersten, des ersten plus zweiten, des ersten plus zweiten plus dritten, . . . Gliedes, so wird das Mittel aus den Größen

$$\frac{a_{m+1} - a_1}{m} \qquad \frac{a_{m+2} - a_2}{m} \qquad \frac{\ldots a_{2m} - a_m}{m}$$

berechnet und aus diesen Mitteln dann wieder das Generalmittel genommen. Ist dagegen die Anzahl der Glieder ungerade gleich $2m+1$, so wird das Mittel gewonnen aus den Größen

$$r_1 = \frac{a_{2m+1} - a_m}{m+1} \qquad r_2 = \frac{a_{2m} - a_{m-1}}{m+1} \qquad \ldots r_{m+1} = \frac{a_{m+1}}{m+1}$$

$$\lambda = n\,(A_n - A_o) + (n-2)\,(A_{n-1} - A_1) + (n-4)\,(A_{n-2} - A_2) + \ldots$$

dividiert durch $\dfrac{n\,(n+1)\,(n+2)}{1.2.3}$

Um zu zeigen, wie weit die Staubfiguren untereinander übereinstimmen, diene die nachstehende, beliebig herausgegriffene Meßreihe. Derselbe Wellenzug ist dreimal an symmetrischen Stellen durchgemessen, wobei auf 0,1 mm abgelesen werden konnte. Es wurde also gemessen: zuerst 1 bis 5, dann 6 bis 10 und schließlich 11 bis 15.

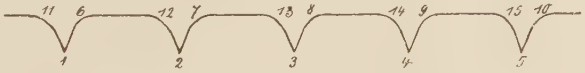


Fig. 2.

Erste Meßreihe:

5,75	5,65	5,75	5,65	5,70	5,60	5,50	5,80	5,85	5,60
5,65	5,70	5,70	5,70	5,60	5,70	5,60	5,80	5,75	5,50

Zweite Meßreihe:

5,75	5,52	5,77	5,72	5,64	5,78	5,60	5,62	5,70
5,65	5,75	5,70	5,65	5,65	5,78	5,54	5,65	5,73

Dritte Meßreihe:

5,60	5,60	5,85	5,59	5,74	5,57	5,61	5,74	5,76
5,62	5,61	5,77	5,84	5,60	5,60	5,75	5,65	5,70

Für die Länge der halben Wellenlänge λ ergibt sich als Wert nach der Methode der kleinsten Quadrate

5,6781 5,6771 5,6834

und als arithmetisches Mittel aus denselben Ablesungen

5,6775 5,6778 5,6778

Das Generalmittel daraus ist 5,6795 resp. 5,6777 mit einer Differenz von 0,39 $^0/_{00}$.

wobei der letzten Größe das Gewicht $p = 1$, allen anderen das Gewicht $p = m + 1$ gegeben wird. Dann ergibt sich als Resultat

$$\lambda = \frac{p_1 r_1 + p_2 r_2 + \ldots p_{m+1} r_{m+1}}{p_1 + p_2 + \ldots p_{m+1}}$$

oder in diesem Falle

$$\lambda = \frac{(m+1)(r_1 + r_2 + \ldots r_m) + r_{m+1}}{m(m+1) + 1}$$

Damit ergibt sich aus den obigen Messungen

5,679 5,677 5,682

und daraus als Generalmittel $\lambda = 5{,}679$.

Zur Berechnung von

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$$

aus Schallgeschwindigkeitsmessungen.

Als Ausgangsgleichung benutzen wir die für homogene Körper allgemein gültige Beziehung

$$c^2 = -\frac{v^2}{m}\frac{\partial p}{\partial v}\varkappa$$

Hierin ist c die Schallgeschwindigkeit,

$$\frac{m}{v} = \varrho$$

die Dichte und

$$-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

der isotherme Elastizitätskoeffizient. Wenn wir es mit idealen Gasen zu tun haben, wenn also $pv = \text{const.}$ erfüllt ist, nimmt die obige Gleichung die bekannte einfache Form an

$$c^2 = \frac{p}{\varrho} \varkappa ,$$

in der p der Druck, c, ϱ und $\varkappa$ wie oben ist. In diesen beiden Gleichungen ist alles in C. G. S.-Einheiten auszudrücken. Während aber bis jetzt fast allgemein die zweite Gleichung bei der Berechnung derartiger Messungen wie der vorliegenden auch in dem Falle angewandt wurde, wo die Gase Abweichungen vom idealen Gaszustand zeigten, soll im folgenden die Berechnung mit Hilfe einer Zustandsgleichung erfolgen, welche die tatsächlichen Verhältnisse des betreffenden Gases wiedergibt. Andererseits können wir die letzte Gleichung mit vollem Recht dann benutzen, wenn wir mit Gasen unter geringem Druck arbeiten, da dann die Abweichungen vom idealen Gaszustand praktisch verschwinden. Indem wir also so mit vermindertem und gewöhnlichem Druck arbeiten und stets die Zustandsgleichung benutzen, welche den wirklichen Verhältnissen des Gases Rechnung trägt, erhalten wir verschiedene Werte für die spez. Wärme des Gases, Werte, die für das Gas als ideales gelten, sodann für das Gas im gewöhnlichen Gaszustand.

Zur Berechnung von $c_p - c_v$ benutzen wir die für jeden homogenen Körper gültige Beziehung

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Dieser Ausdruck geht in dem Falle, daß sich das Gas ideal verhält, in die einfache Beziehung über

$$c_p - c_v = 1{,}985 \text{ cal.}$$

In allen anderen Fällen benutzen wir wie früher eine spezielle Zustandsgleichung. Durch Kombination dieses Wertes mit dem für

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$$

können wir dann c_p und c selbst ausrechnen.

Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen gilt für beide Gase, die Luft in dem Wellenrohr und das zu untersuchende Gas in dem Gasrohr, die bekannte Beziehung

$$\varkappa = 1{,}4053 \frac{M}{28{,}952}\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2$$

wenn wir unter geringem Druck arbeiten, bei dem sich das Gas praktisch ideal verhält. Hierin ist

$$1{,}4053 = \frac{c_p}{c_v} = \varkappa$$

von Luft (Röntgen, Pogg. Ann. 148,580,73; s. w. u. bei Luft), M ist das Molekulargewicht des zu untersuchenden Gases, 28,952 das von Luft, also

$$\frac{M}{28{,}952}$$

die Dampfdichte. Wenn wir dagegen unter gewöhnlichem Druck arbeiten, so erhält die obige Gleichung für $\varkappa$ noch Korrektionsglieder für die Abweichung des Gases vom idealen Gaszustand. Diese Korrektionsglieder werden weiter unten bei den betreffenden Gasen ermittelt werden.

Untersuchung über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um einen evtl. Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Schallgeschwindigkeit und damit auf die Wellenlänge in dem offenen Wellenrohr festzustellen. Für diese Versuche wurde ein Gasrohr mit reiner Luft gefüllt und dann, nachdem das Gasrohr abgestimmt war, wurden Staubfiguren im Gas- und

Wellenrohr erzeugt. Der Druck im Gasrohr war eine Atmosphäre. Bei der Hälfte der Versuche wurde dann das Wellenrohr ebenfalls mit reiner Luft gefüllt, indem mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein langsamer Strom reiner Luft durch das Wellenrohr hindurchgesogen wurde. Um dabei die an den Wänden haftende Feuchtigkeit möglichst zu vertreiben, wurde das ganze Rohr durch einen Bunsenbrenner allmählich in der Richtung der hindurchströmenden Luft stark erhitzt und dann noch so lange Luft hindurchgesogen, bis die Röhre sich wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte. Hierbei waren die beiden Enden des Wellenrohres mit durchbohrten Korken verschlossen, die zur Pumpe resp. den P_2O_5- und Natronkalkröhren führten. Der Stempel im Wellenrohr hatte schon vorher durch Probieren seine richtige Lage bekommen, so daß nur noch der Kork an dem offenen Ende des Wellenrohres fortgenommen und das Gasrohr möglichst dicht herangeschoben zu werden brauchte. Eine Verunreinigung der inneren reinen Luft durch Diffusion mit der äußeren Luft konnte wegen der sehr kurzen Versuchsdauer (ca. 20—30 Sekunden), zumal der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren möglichst klein war, nicht eintreten. Sofort nach dem Anreiben wurde das Wellenrohr wieder mit dem Kork verschlossen und die Wellen ausgemessen. Die folgenden Versuche wurden dann bedeutend schneller ausgeführt, indem vor jedem Versuch nur ca. 5 Minuten lang ein Strom reiner Luft durch das Wellenrohr gesogen wurde. Nachdem so, wie zu erwarten, eine völlige Uebereinstimmung in der Größe der Wellen in beiden Röhren innerhalb der Meßfehler sich gezeigt hatte, wurde eine andere Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen das Wellenrohr stets mit der äußeren Luft in Verbindung blieb, also außer Luft noch Kohlendioxyd und Wasserdampf enthielt. Doch konnte auch in diesem Falle kein Unterschied in der Größe der Wellen gefunden werden, wobei die Versuche bei verschiedenen Temperaturen und bei an den Versuchstagen wechselndem Feuchtigkeits-

gehalt der Luft ausgeführt wurden. Daher blieb bei allen nachfolgenden Versuchen das Wellenrohr stets mit der äußeren Luft in Verbindung, da die Abweichungen jedenfalls innerhalb der Ablesefehler liegen. Jedoch wurde nach jeder längeren Pause erst wieder reine Luft durch das Wellenrohr hindurchgesogen und es stets bis auf die kurzen Augenblicke beim Anreiben verschlossen gehalten, um einen Niederschlag der Luftfeuchtigkeit auf die Rohrwände zu vermeiden.

Nachstehend die Resultate aus diesen Versuchsreihen. Die Werte sind die in der oben ausgeführten Weise gewonnenen arithmetischen Mittel aus etwa je 20 Halbwellen.

Reine Luft		„feuchte“ Luft	
Wellenrohr	Gasrohr	Wellenrohr	Gasrohr
4,490	4,487	4,490	4,500
4,497	4,501	4,503	4,510
4,494	4,494	4,469	4,464
4,503	4,502	4,493	4,496
4,499	4,501	4,486	4,484
4,501	4,500	4,498	4,498
4,491	4,495	4,497	4,499
4,496	4,495	4,492	4,490
4,493	4,489	4,497	4,493
4,494	4,497	4,496	4,495
Mittel 4,4958	4,4961	4,4921	4,4929

3. Versuche mit einzelnen Gasen.

I. Die spez. Wärme von Chlor.

a) Chlor unter dem Druck von 1 Atm. bei $t = 16^0$.

Ein Gasrohr von 85 cm Länge und 29 mm Durchmesser wurde mit Chlor unter dem Druck 1 Atm. gefüllt. Benutzt wurde, wie schon oben angegeben, Bombenchlor, dessen

Analyse 99,81 % Cl_2 ergab. Die Staubfiguren entstanden sehr leicht und waren meist gut ausgebildet. Die Temperatur war bei allen Messungen 16°. In der nachstehenden Tabelle enthält Spalte 1 und 2 die Länge der Halbwellen λ und λ' von Chlor resp. Luft in Centimetern als Ergebnis einer größeren Reihe von Messungen, wie sie nach den vorstehenden Angaben ausgeführt und verrechnet wurden. Spalte 3 enthält die Werte von

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$$

wobei Chlor als ideales Gas angesehen ist; es ist also mit der aus dem Molekulargewicht abgeleiteten theoretischen Dichte gerechnet. Auf diese Weise ist auch ein Vergleich mit den von anderen Autoren angegebenen Werten möglich. Wir erhalten also

$$\varkappa = 1{,}4053 \cdot \frac{70{,}906}{28{,}952} \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 = 3{,}4418 \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2$$

Spalte 4 enthält die Werte von $\varkappa$ mit einer Korrektion für den Gaszustand. Hierfür wurde die von Pier[1] für Chlor aufgestellte Zustandsgleichung benutzt, welche die tatsächlichen Verhältnisse sehr gut wiedergibt:

$$\log (A - 2{,}4494) = \frac{463{,}11}{T} - 0{,}6415 - \log T + \log P$$

Die Gleichung für $\varkappa$ mit der Korrektion für den Gaszustand lautet dann

$$\varkappa = 1{,}4053 \cdot \frac{2 - x}{2} \cdot 2 \cdot 2{,}4494 \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2$$

Hierbei berechnet sich x aus der Gleichung

$$x = \frac{2 \cdot 2{,}4494 - A}{A}$$

---

1. Z. f. phys. Chem. 62, 385. 1908.

worin Δ die beobachtete Dampfdichte von Chlor ist, wie sie sich aus der obigen Zustandsgleichung berechnen läßt. (Näheres über diese Zustandsgleichung s. b. Pier l. c. und über die Berechnung von $\varkappa$ weiter unten bei Stickstofftetroxyd) In unserm Falle ist $t = 16°$, also $T = 289$, $P = 1$, da alles in Atmosphären gerechnet wird. Damit wird $\Delta = 2{,}4810$, $x = 0{,}9745_2$, sodaß $\frac{2 - x}{2} = 0{,}51475$ und schließlich

$$\varkappa = 3{,}54375 \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 \text{ wird.}$$

Nachstehend die Messungen:

λ	λ'	$\varkappa_{ideal}$	$\varkappa_{real}$
3,527	5,678	1,328	1,367
3,545	5,708	1,328	1,367
3,527	5,697	1,319	1,358
3,500	5,635	1,328	1,367
3,503	5,650	1,323	1,362
3,506	5,643	1,329	1,368
3,500	5,643	1,324	1,363
3,502	5,641	1,326	1,365
3,496	5,639	1,324	1,362
3,505	5,649	1,325	1,364
	Mittel	1,325	1,365

Von anderen Autoren sind bis jetzt drei Messungen bei Atmosphärendruck und verschiedenen Temperaturen über das Verhältnis

$$\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$$

ausgeführt. Sie geben die folgenden Werte an, die mit der theoretischen Dichte berechnet sind und mit dem obigen $\varkappa_{ideal}$ mit einer größten Abweichung von 4,6 $^0/_{00}$ übereinstimmen.

Martini[2]	für 0^0	$\varkappa = 1{,}319$
Strecker[3]	„ $16^0 - 343{,}4^0$	$\varkappa = 1{,}323$
Kundt[4]	„ 20^0	$\varkappa = 1{,}319$

Zu diesen Werten ist zu bemerken: Martini hat seine Werte aus 4 Schallgeschwindigkeitsmessungen gewonnen, wobei die durch die Unsicherheit der Methode bedingten Abweichungen recht erheblich sind. Der Wert $\varkappa = 1{,}336$, der gewöhnlich von ihm angegeben wird, ist mit den anderen obigen Zahlen nicht vergleichbar, weil er mit einer experimentell bestimmten Dichte berechnet ist. Der Wert 1,319 ist durch Umrechnung von Martinis Schallgeschwindigkeitsmessungen mit der theoretischen Dichte gewonnen.

Hält man sich bei Strecker direkt an sein Beobachtungsmaterial und benutzt nur die Werte bei Zimmertemperatur, so ergibt sich als Mittel aus seinen 6 Messungen 1,324; hierbei sind die beiden größten Abweichungen 1,307 und 1,341. Seine Werte bei höherer Temperatur stimmen untereinander weniger überein, und außerdem ist das mitgeteilte Zahlenmaterial viel zu gering — nur wenige Messungen bei einer Temperatur; z. B. bei $343{,}4^0$ gibt er als einzige Messung $\varkappa = 1{,}311$ an — um daraus weitergehende Schlüsse über die Veränderung von $\varkappa$ mit der Temperatur ziehen zu können. So dürfte das Gesamtmittel aus seinen Zahlen 1,323 weniger zuverlässig sein, als das Mittel bei Zimmertemperatur 1,324, das sich in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit dem obigen Wert $\varkappa = 1{,}325$ befindet.

Bei Kundt betragen die größten Abweichungen bei den mitgeteilten 6 Messungen 1,313 und 1,325 von dem Mittel $\varkappa = 1{,}319$.

$\varkappa_{ideal}$ gibt dann mit $c_p - c_v = 1{,}985$ cal $c_v = 6{,}10$ cal.

$\varkappa_{real}$ unter Benutzung der Werte von

Pier für $c_p - c_v$	$c_v = 6{,}13$ cal.

2. Landolt-Börnstein, Tab. p. 407; Beibl. d. Ann. 5. 1881.
3. Wied. Ann. 13, 20. 1881.
4. ib. p. 42.

Die spec. Wärme bei konstantem Druck c_p ist direkt von Regnault[5] nach der Durchströmungsmethode gemessen worden. Sein Wert ist, wie Pier nachgewiesen hat, sicher zu groß. Regnault gibt für $13 - 220^0$ $c_p = 8{,}80$ als Molekularwärme an.

Ferner ist c_v von Voller[6] direkt gemessen. Sein Wert ist $c_v = 6{,}1 - 6{,}2$ cal, also in guter Uebereinstimmung mit dem obigen Wert. Pier (l. c.) behandelt die spez. Wärme von Chlor sehr ausführlich. Er wendet die Explosionsmethode an und stimmen seine Ergebnisse, wie am Schluß gezeigt wird, mit dem Wert für ideales Chlor gut überein.

b) Chlor unter dem Druck von $^1/_5$ Atm. bei $t = 16^0$.

Ein Gasrohr von 93,5 cm Länge und 29 mm Durchmesser wurde mit Chlor unter dem Druck von $^1/_5$ Atm. gefüllt. Wegen der bedeutend geringeren Dichte war bei dieser Röhre die Abstimmung schwierig und waren auch die Wellen meist nicht so gut ausgebildet wie unter a. Es wurden selbstverständlich nur die Wellenzüge ausgemessen, die dem äußeren Anschein nach durchaus regelmäßig ausgebildet erschienen. Infolgedessen konnte eine größere Anzahl von Wellenzügen nicht verwendet werden, weil die genaue Einstellung auf Resonanz nur schwer durch Regulierung der Zimmertemperatur eingehalten werden konnte.

Nachstehend die Messungen:

λ	λ'	$\varkappa$
3,90	6,25	1,340
3,872	6,226	1,331
3,90	6,23	1,349
3,873	6,214	1,337
3,87	6,207	1,338
3,90	6,25	1,340

5. Mém. de l'Acad. 26. 1. 1862.
6. Diss. Berlin 1908.

λ	λ'	$\varkappa$
3,882	6,230	1,337
3,89	6,22	1,346
3,875	6,216	1,338
	Mittel	1,3395

Die Bedeutung von λ und λ' ist dieselbe wie oben unter a. Hier in b konnte wegen des kleinen Drucks von $^1/_5$ Atm. das Verhalten des Gases als den Gasgesetzen entsprechend angenommen werden. Es wurde also mit der aus dem Molekulargewicht abgeleiteten theoretischen Dichte gerechnet, so daß wir erhalten

$$\varkappa = 1{,}4053 \cdot \frac{70.906}{28{,}952}\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2$$

Es ergibt sich so als Mittel $\varkappa = 1{,}3395$
und mit $c_p\text{-}c_v = 1{,}985$ cal $\qquad c_v = 5{,}85$ cal.

Dieser letzte Wert bezieht sich auf Chlor, das sich bereits nahe im idealen Gaszustand befindet; es ist bemerkenswert, daß auf anderem Wege Pier (l. c.) die Differenz obiger Werte zu 0,38 ermittelte, woraus

$c_{v\ \text{ideal}} = 6{,}13 - 0{,}38 = 5{,}75$ cal (statt 5,85 cal) folgt.

Wir erhalten also für die Mol.-Wärme von Chlor als Resultat:

Druck 1 Atm. $\quad c_v = 6{,}13$ cal
Druck $^1/_5$ Atm. $\quad c_v = 5{,}85$ cal.

II. Die spez. Wärme von Ammoniak.

a) Ammoniak unter dem Druck von 1 Atm. bei $t = 20^0$.

Ein Gasrohr von 136 cm Länge und 29 mm Durchmesser wurde mit Ammoniak unter dem Druck von 1 Atm. gefüllt. In diesem einen Falle wurde jedoch nicht mit der Quecksilberpumpe evakuiert, sondern mit der Wasserstrahlpumpe.

Es wurde bis auf 20 mm Druck ausgepumpt, dann Ammoniak in das Gasrohr hineingelassen bis zu einem Drucke von 1 Atm. und dann wieder ausgepumpt, im ganzen so viermal. Die letzte Füllung wurde dann mit Hilfe des Barometers auf genau 760 mm gebracht und abgeschmolzen. Die Füllung und ebenso die Abstimmung wurde bei 20 ^{0} ausgeführt, wobei sich 12 halbe Wellen in dem Gasrohr ausbildeten.

Nachstehend die Zahlenwerte, wobei die Bedeutung der Buchstaben über den einzelnen Spalten dieselbe wie früher ist.

λ	λ'	$\varkappa_{ideal}$	$\varkappa_{real}$
11,38	9,100	1,297	1,299
11,28	9,005	1,301	1,304
11,40	9,055	1,314	1,317
11,40	9,126	1,294	1,296
11,405	9,081	1,308	1,311
11,37	9,080	1,300	1,303
11,351	9,082	1,295	1,298
11,395	9,063	1,311	1,313
11,352	9,082	1,295	1,298
	Mittel	1,3015	1,3042

In Spalte 3 ist $\varkappa$ wiederum mit der aus dem Molekulargewicht abgeleiteten theoretischen Dichte berechnet, so daß wir erhalten

$$\varkappa = 1{,}4053 \cdot \frac{17{,}08}{28{,}952}\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 = 0{,}82905\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2.$$

Spalte 4 enthält die $\varkappa$-Werte mit einer Korrektion für den Gaszustand. Hierzu wurde die Zustandsgleichung von van der Waals benutzt, wobei die Konstanten a und b aus den kritischen Daten berechnet sind. Nach Dewar[1] ist a = 0,00798 und b = 0,001606. Hierbei ist Volumeinheit v

1. Landoldt-Börnstein, Tab. p. 187.

die sogenannte theoretische Normaleinheit, d. h. das Volumen, das die betreffende Menge Stoff bei 0^0 und der Druckeinheit im idealen Gaszustand einnehmen würde. Für ein Mol ist also die Volumeinheit 22412 ccm gleich, wenn die Atmosphäre Druckeinheit ist.

Die Zustandsgleichung lautet dann:

$$\left(p + \frac{0{,}00798}{v^2}\right)(v - 0{,}001606) = 0{,}0036863\,T$$

Aus der Zustandsgleichung ist zunächst v auszurechnen, denn $\frac{\partial p}{\partial v}$ zu bilden und in die allgemeine Schallgeschwindigkeitsgleichung einzusetzen. Nun gilt für Luft bei Temperaturen, die nicht allzuhoch über 0^0 liegen, d. h. bei denen die Aenderung von $\varkappa = 1{,}4053$ mit der Temperatur bei Atmosphärendruck noch nicht in Betracht kommt,

$$c' = 331{,}92\sqrt{\frac{T}{273}}$$

wo c' die Schallgeschwindigkeit in Luft bei der betreffenden Temperatur ist. Ferner gilt für Luft und irgendein anderes Gas unter den vorliegenden Versuchsbedingungen

$$c = c'\,\frac{\lambda}{\lambda'}$$

und damit erhalten wir

$$\varkappa = \left(c'\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 m \Big/ -v^2\frac{\partial p}{\partial v}$$

durch Einsetzen in die allgemeine Schallgeschwindigkeitsgleichung

$$c^2 = -\frac{v^2}{m}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)\varkappa\,.$$

Da in dieser Gleichung alles in C. G. S.-Einheiten gerechnet ist, so müssen wir den Ausdruck

$$-v^2\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{v^2 RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v}$$

noch mit 22412 und 1013250 multiplizieren — letzteres ist der Wert einer Atmosphäre in absoluten Einheiten —, so daß wir schließlich erhalten:

$$\varkappa = \frac{\left(c_o' \frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 \frac{T}{273}\, m}{\left[\frac{v^2 RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v}\right] 22412 \cdot 1013250}$$

c_o' ist gleich dem Wert der Schallgeschwindigkeit in Luft von 0^0 gleich 33192 cm sec^{-1} unter Atmosphärendruck

Zur Berechnung von $c_p - c_v$ benutzen wir dieselbe Zustandsgleichung, indem wir die daraus sich ergebenden Werte in die Beziehung

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

einsetzen. So erhalten wir

$$c_p - c_v = T \cdot \frac{R}{v-b} \cdot \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}$$

und indem wir $\frac{2ab}{v^3}$ als klein gegen die übrigen Größen im Nenner fortlassen folgt

$$c_p - c_v = R\frac{p + \frac{a}{v^2}}{p - \frac{a}{v^2}}$$

Wir formen weiter um und erhalten, da der Ausdruck $\frac{a}{pv^2}$ klein gegen 1 ist

$$c_p - c_v = R\left(1 + 2\frac{a}{pv^2}\right)$$

Dieser Ausdruck ist dann noch mit 22412 und mit

0,02419 (24,19 ist der Wert einer Literatmosphäre in cal; wir dagegen rechnen hier in ccm!) zu multiplizieren, um Kalorien zu erhalten. So ergibt sich

$$c_p - c_v = R\left(1 + 2\frac{a}{pv^2}\right) 22\,412 \,.\, 0{,}02\,419$$

Wir erhalten also als Resultat:

$$\varkappa_{ideal} = 1{,}3015$$

und daraus mit $c_p - c_v = 1{,}985$

$$c_v = 6{,}58 \text{ cal}$$

$$\varkappa_{real} = 1{,}3042$$

und daraus mit $c_p - c_v = 2{,}0255$

$$c_v = 6{,}66 \text{ cal.}$$

Zum Vergleich ziehen wir die Resultate anderer Autoren heran.

Eine direkte Bestimmung der spez. Wärme bei konstantem Volumen c_v hat

1. Voller[2] ausgeführt; er gibt für ähnliche Temperatur- und Druckbedingungen an $c_v = 6{,}6 \pm 2\,\%$ in guter Uebereinstimmung mit den obigen Werten.

Messungen über die mittlere spec. Wärme bei konstantem Druck c_{p_m}:

2. Regnault[3] hat solche Messungen zwischen 24—216° ausgeführt, die, wie er selbst angibt, zu klein sind. Sein ursprünglicher Wert war für dies Temperaturintervall $c_{p_m} = 8{,}67$ cal, den er später umgerechnet hat in 8,74 cal, während der nachfolgende Wiedemann für dieselbe Differenz 9,14 cal angibt (siehe unten bei CO_2).

3. Wiedemann[4] hat c_{p_m}-Messungen zwischen 0 200° ausgeführt, die an Genauigkeit sicher nicht hinter Regnaults

2. Diss. Berlin 08.
3. l. c.
4. Pogg. Ann. 157. 1. 76.

Messungen zurückstehen (siehe hierüber Näheres bei CO_2). Seine Messungen lassen sich durch die Gleichung

$$c_{p_m} = c_{p_o} + 0{,}00\,265\ t$$

wiedergeben. Es ergibt sich daraus für die wahre Molekular-Wärme c_{p_w} bei 0^0 8,56, bei 20^0 8,66 und bei 100^0 9,08 cal.

Für c_v erhalten wir somit bei 20^0 $c_v = 8{,}66 - 2{,}026 = 6{,}63$ in guter Uebereinstimmung mit obigen Werten.

Messungen von $\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$:

4. Cazin[5] gibt für Zimmertemperatur $\varkappa = 1{,}328$, ein Wert, der auf ganz unsicheren Messungen beruht. (Näh. hierüber s. bei CO_2.)

5. Wüllner[6] gibt für 0^0 und 100^0 die Werte $\varkappa_0 = 1{,}3172$ und $\varkappa_{100} = 1{,}2770$. Der erste Wert ergibt dann für 20^0 umgerechnet mit den hier gebrauchten theoretischen Werten $\varkappa_{20} = 1{,}3007$ in der guten Uebereinstimmung von 0,6 Promille mit unserm Wert 1,3015. Benutzen wir Wüllners Schallgeschwindigkeitsmessungen und berechnen $\varkappa$ aus ihnen mit Hilfe der Zustandsgleichung von van der Waals, so erhalten wir $\varkappa_0 = 1{,}3083$ und mit $c_p - c_v = 2{,}03$ ergibt sich $c_v = 6{,}59$ in guter Uebereinstimmung mit Wiedemanns Wert 6,53 bei 0^0.

6. Müller[7] gibt $\varkappa = 1{,}2622$ für $21 - 40^0$. Dieser Wert ist viel zu klein. (Näh. s. bei CO_2.)

7. Leduc[8] hat Wüllners Werte mit einer Korrektion für den Gaszustand und außerdem mit Korrektionen für die Ausdehnung des Glases und für das von Wüllner benutzte Kathetometer versehen. Er gibt an $\varkappa_0 = 1{,}336$. Aus seinen Angaben berechnet sich $c_p - c_v = 2{,}12$ cal, so daß $c_p = 8{,}58$ in guter Uebereinstimmung mit Wiedemanns Wert 8,56 bei 0^0 wird.

---

5. Ann. de chim. phys. 53. 257. 58.
6. Wied, Ann. 4. 321. 78.
7. ib. 18. 94. 83.
8. C. R. 127. 659. 98.

b) Ammoniak unter dem Druck von $^1/_2$ Atm. bei $t = 17^0$.

Das Gasrohr war 135 cm lang mit einem Durchmesser von 30 mm.

Nachstehend die Messungen; hierbei haben die einzelnen Spalten dieselbe Bedeutung wie vorher:

λ	λ'	$\varkappa_{ideal}$	$\varkappa_{real}$
11,380	9,064	1,307	1,303
11,400	9,138	1,290	1,287
11,453	9,089	1,316	1,313
11,402	9,088	1,305	1,302
11,390	9,071	1,307	1,304
11,370	9,096	1,295	1,292
11,385	9,049	1,313	1,309
11,410	9,081	1,309	1,306
11,415	9,105	1,303	1,300
11,437	9,103	1,309	1,305
	Mittel	1,3054	1,3022

Wir erhalten also als Resultat:

$\varkappa_{ideal} = 1{,}3054$

und daraus mit $c_p - c_v = 1{,}985$

$c_v = 6{,}50$ cal

$\varkappa_{real} = 1{,}3022$

und daraus mit $c_p - c_v = 2{,}0125$

$c_v = 6{,}66$ cal.

c) Ammoniak unter dem Druck von $^1/_5$ Atm. bei $t = 17^0$.

In diesem Falle wurde wegen des kleinen Druckes von $^1/_5$ Atm. angenommen, daß sich das Gas den Gasgesetzen entsprechend verhält. Es wurde also mit der aus dem

Molekulargewicht abgeleiteten theoretischen Dichte gerechnet, so daß wir erhalten:

$$\varkappa = 1{,}4053 \cdot \frac{17{,}08}{28{,}952} \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2$$

Nachstehend die Messungen:

λ	λ'	$\varkappa$
11,743	9,357	1,306
11,663	9,327	1,296
11,690	9,360	1,293
11,666	9,342	1,293
11,800	9,433	1,297
11,804	9,412	1,304
11,717	9,350	1,302
11,690	9,343	1,298
11,680	9,350	1,294
11,697	9,313	1,308
		Mittel 1,299

Wir erhalten also als Resultat:

$$\varkappa = 1{,}299$$

Hieraus ergibt sich mit $c_p - c_v = 1{,}985$ cal

$$c_v = 6{,}64 \text{ cal.}$$

d) Ammoniak unter dem Druck von $^1/_{10}$ Atm. bei $t = 20^0$.

Das Gasrohr war 140 cm lang mit einem Durchmesser von 31 mm.

Hier bereitete die Abstimmung außerordentliche Schwierigkeiten, weil die Resonanz gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich war und die Energie der Schallwellen bei der geringen Dichte des Gases zu klein war, um gut ausgebildete Staubfiguren hervorzubringen. Da die Messungen zu unsicher waren, wurden die Versuche mit dieser Röhre aufgegeben.

Wir erhalten also für die Mol.-Wärme von Ammoniak als Resultat:

Druck 1 Atm.

$\varkappa = 1{,}304 \qquad c_v = 6{,}66$ cal

Druck $^1/_2$ Atm.

$\varkappa = 1{,}302 \qquad c_v = 6{,}66$ cal

Druck $^1/_5$ Atm.

$\varkappa = 1{,}299 \qquad c_v = 6{,}64$ cal

III. Die spez. Wärme von Stickstofftetroxyd.

Das Stickstofftetroxyd wurde mir von Herrn Prof. Bodenstein chemisch rein zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Es war durch Erhitzen von Bleinitrat erhalten entsprechend der Gleichung:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2N_2O_4 + O_2 + 2PbO.$$

Das Stickstofftetroxyd zersetzt sich dann weiter entsprechend der Gleichung:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\ NO_2$$

So sind z. B. bei Atmosphärendruck dissoziiert bei:

$27^0 : 19\,^0/_0 \qquad 66^0 : 59\,^0/_0 \qquad 150^0 : 98{,}5\,^0/_0$.

Das Stickstofftetroxyd war dann durch Umdestillieren gereinigt worden. Der Druck wurde bei der Füllung zunächst mit dem Quecksilber-Barometer gemessen; die genaue Bestimmung des Druckes wurde erst nach den Versuchen vorgenommen durch Analyse des Gasinhaltes. Bei dem Zuschmelzen war an den Röhren eine kleine Glasspitze gelassen, die nun mit dem Glasmesser angeschnitten und unter $30\,^0/_0$ H_2O_2 mit einer Zange abgebrochen wurde. Das Wasserstoffperoxyd strömte dann durch die feine Oeffnung wegen des inneren Unterdruckes in die Gasröhre. Durch eine Ueberschlagsrechnung war zunächst die theoretische Menge H_2O_2 ermittelt, genommen wurde eine vielfach

größere Menge, um eine sichere und schnelle Absorption zu erhalten. Diese Reaktion geschieht entsprechend der Gleichung:

$$2NO_2 + H_2O_2 = 2HNO_3.$$

Waren nun einige ccm H_2O_2 in die Röhre hineingespritzt, so wurde die Oeffnung mit dem Finger unter dem H_2O_2 verschlossen und im Gebläse sofort wieder die feine Oeffnung zugeschmolzen, wobei noch bis zum Zuschmelzen ein geringer Unterdruck, wie an dem Einströmen von Luft zu sehen war, im Innern des Gasrohres herrschte. Die Umwandlung des Gasinhaltes in Salpetersäure geschah äußerst rasch, ersichtlich an dem Verschwinden des braunen NO_2. Hierbei trat eine starke Wärmeentwicklung und eine rasche Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffperoxydes auf durch das feine Kieselsäurepulver, so daß die Röhren sehr schnell und unter kräftiger Abkühlung mit Aether wieder zugeschmolzen werden mußten, um jeden Ueberdruck zu vermeiden, der das Zuschmelzen unmöglich gemacht und auch eventl. noch nicht absorbiertes Gas hinausgeschleudert hätte. Die Röhren wurden dann tüchtig geschüttelt und noch einige Stunden liegen gelassen, um eine vollkommene Absorption des Gases zu bewirken. Die Analyse wurde durch Titrieren der entstandenen Salpetersäure mit Baryt ausgeführt, wobei Phenolphtaleïn als Indikator diente. Die Normalität des Baryts ergab sich zu $n = 0{,}063\,389$. Selbstverständlich wurden alle benutzten Pipetten, Büretten und Glaskolben durch Auswägen nachgeeicht unter Berücksichtigung der Temperatur. Ebenfalls durch Wägen wurde das Volumen der benutzten Gasröhren bestimmt. Schließlich wäre noch zu bemerken, daß bei den Versuchen besondere Sorgfalt auf die Konstanz der Temperatur angewandt wurde.

Zur Berechnung des Druckes in den Röhren benutzen wir die Gleichung der Reaktionsisochore[1]

1. Siehe Nernst, „Theoretische Chemie“ 5. Aufl. S. 654.

$$\ln \frac{(2\Delta - \delta)}{(\delta - \Delta)^2} \cdot \frac{T}{P} = -\frac{U}{RT} + K$$

Hierin ist Δ die beobachtete Dampfdichte, δ die Dampfdichte von $N_2O_4 = 3{,}179$, U die Dissoziationswärme = — 12 900 cal und R die Gaskonstante = 1,985 cal. Der Druck P wird in Atmosphären gerechnet. K ist eine Integrationskonstante. Wegen des Ueberganges von den natürlichen zu den dekadischen Logarithmen ist dann noch mit 0,43 429 zu multiplizieren. In die obige Zustandsgleichung setzen wir nun die Beziehung:

$$\Delta = \frac{m}{v} \frac{T}{P} \frac{1}{273.0{,}001293} = \varrho \frac{T}{P} \cdot a$$

ein, in der $\frac{m}{v} = \varrho$ die Dichte und $a = \frac{1}{273.0{,}001293}$ ist. m ergibt sich aus der Analyse und v wird durch Auswägen bestimmt. Setzen wir ein, so erhalten wir eine quadratische Gleichung für P, die zwei positive Wurzeln liefert. Es wird der Wert genommen, der am nächsten dem am Barometer abgelesenen Druck liegt; diese beiden Werte unterscheiden sich nur um wenige Millimeter Druck, während sich mit der andern Wurzel von P eine große Differenz ergibt.

Zur Berechnung von K benutzten wir die Arbeit von E. und L. Natanson[2], welche Messungen über die Dampfdichte und $\varkappa$ von N_2O_4 ausgeführt haben. Da nun K. Schreber[3] gezeigt hat, daß diese Messungen teilweise mit großen Unsicherheiten behaftet sind, so wurde zur Berechnung von K die kritische Auslese der besten Werte benutzt, die Schreber in seiner Arbeit angibt. Bei diesen ist dann als Grenze des relativen Fehlers 10 % angesetzt. Wir nehmen also diese Werte und setzen sie in die obige Zustands-

2. Wied. Ann. 24. 454. 85; 27. 606. 86.
3. Z. f. phys. Chem. 24. 651. 97.

gleichung ein. Wie die folgende Tabelle zeigt, ergibt sich eine gute Uebereinstimmung in den Werten der Integrationskonstante K.

t	p	T	P	Δ	— K. 0,43429
0,00	37,96	273,00	0,04995	2,4832	6,033
0,00	86,57	273,00	0,1139	2,6737	6,029
0,00	172,48	273,00	0,22695	2,8201	5,977
0,00	250,66	273,00	0,3298	2,9028	5,883
16,16	556,50	289,16	0,73225	2,7791	5,976
18,02	491,60	291,02	0,64684	2,7318	5,987
19,34	639,17	292,34	0,8410	2,7702	5,964
19,83	516,96	292,83	0,6802	2,7213	5,986
49,37	93,75	322,37	0,12336	1,7918	5,995
49,68	182,69	322,68	0,24038	1,8945	6,051
49,70	26,80	322,70	0,03526	1,6634	5,956
50,12	497,75	323,12	0,65493	2,1364	6,039
50,55	261,37	323,55	0,3439	1,9491	6,072
73,19	504,14	346,19	0,66334	1,8178	6,044
73,45	633,27	346,45	0,83326	1,8562	6,044
73,72	107,47	346,72	0,14141	1,6600	5,964
73,76	164,59	346,76	0,21658	1,6784	6,237
74,06	302,04	347,06	0,39741	1,7377	6,036
99,38	658,31	372,38	0,8662	1,6847	5,823
99,79	675,38	372,79	0,88867	1,6818	6,033
99,94	732,51	372,94	0,96384	1,6927	6,010
100,00	520,98	373,00	0,6855	1,6640	6,019

So ergibt sich als Gesamtmittel

$$— K \cdot 0{,}43429 = 6{,}008.$$

Wir benutzen für die Ausrechnung von P das Mittel zwischen den Temperaturen 0—50° gleich 5,994.

Zur Berechnung von $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$

Als Zustandsgleichung benutzen wir wieder die Reaktionsisochore. Wir haben $\frac{\delta P}{\delta \varrho}$ zu bilden und in die allgemeine Schallgeschwindigkeitsgleichung

$$\text{I.} \quad c^2 = -\frac{v}{m}^2 \frac{\partial P}{\partial v} \varkappa = \frac{\partial P}{\partial \varrho} \varkappa$$

einzusetzen.

Für Luft gilt nun

$$Pv = R'T$$

und

$$\frac{\partial P}{\partial \varrho} = Pv = R'T$$

und somit wird

$$\text{II.} \quad c'^2 = \varkappa' \frac{P}{\varrho}$$

Hierbei ist $\varkappa' = 1{,}4053$ und alle Größen sind in C. G. S.-Einheiten zu nehmen.

Für $N_2O_4 = 2\ NO_2$ gilt nun

$$\text{III.} \quad Pv = (1 + x)\ RT$$

wobei x der Dissoziationsgrad ist.

Ferner ist

$$\text{IV.} \quad \Delta = \frac{m}{v} \frac{T}{P} \cdot \frac{1}{273.0{,}001293} = \varrho \frac{b}{P}$$

$$\left(\varrho = \frac{m}{v} \text{ wie oben, } b = \frac{T}{273.0{,}001293}\right)$$

und

$$\text{V.} \quad \delta = \Delta\ (1 + x) = 3{,}179$$

Aus IV und V folgt

$$\text{VI.} \quad \delta = \varrho \frac{b}{P} (1 + x)$$

Wir bilden nun in der Zustandsgleichung

$$\ln \frac{(2\Delta - \delta)}{(\delta - \Delta)^2} \frac{T}{P} = -\frac{U}{RT} + K$$

zunächst $\frac{dP}{d\Delta}$ wobei aus IV folgt

$$d\Delta = b\left(\frac{Pd\varrho - \varrho dP}{P^2}\right)$$

Diesen Wert setzen wir nun ein und erhalten, wenn wir noch VI benutzen,

$$\frac{\partial P}{\partial \varrho} = \frac{2P}{(2-x)(1+x)\varrho}$$

Durch III ergibt sich dann

$$\frac{\partial P}{\partial \varrho} = \frac{2}{2-x} \cdot RT$$

Diesen Wert setzen wir in I ein und erhalten

$$c^2 = \frac{2}{2-x} \cdot RT\varkappa$$

Verbinden wir diese Gleichung noch mit II, so wird

$$\varkappa = 1{,}4053 \cdot \left(\frac{c}{c'}\right)^2 \cdot \frac{2-x}{2} \cdot \frac{R'}{R}$$

oder

$$\varkappa = 1{,}4053 \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 \cdot \frac{2-x}{2} \cdot 3{,}179$$

Andererseits betrachten wir das Gas als ideales Gas, wir sehen das Gas also als ein Gemisch zweier nicht miteinander reagierender Komponenten an, die sich etwa wie Luft verhalten. Eine Entscheidung über die Zulässigkeit dieser beiden Annahmen, daß das Gas sich wie ein Gemisch zweier nicht miteinander reagierender Gase oder wie ein in Dissoziation befindliches Gas beim Hindurchsenden von Schallwellen verhält, wird dann weiter unten gegeben. Wir rechnen also in dem Fall, daß wir das Gas als ein Gemisch

zweier nicht miteinander reagierender Gase ansehen, wie früher mit der Dampfdichte und erhalten

$$\varkappa = 1{,}4053 \cdot \Delta \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2$$

a) Stickstofftetroxyd unter einem Druck von 599 mm Quecksilber; Temperatur 25°; Dampfdichte $\Delta = 2{,}6601$; Dissoziationsgrad $x = 19{,}51\,\%$. Länge des Gasrohres 107,7 cm, Durchmesser 31,9 mm und Volumen 702,0 ccm.

λ	λ'	$\varkappa$
4,160	7,670	1,100
4,165	7,702	1,093
4,192	7,669	1,117
4,195	7,678	1,116
4,169	7,720	1,090
4,169	7,738	1,085
4,175	7,676	1,106
4,181	7,686	1,106
4,163	7,689	1,096
4,173	7,723	1,091
	Mittel	1,100

Betrachten wir das Gas als ein Gemisch zweier nicht miteinander reagierender Gase, so erhalten wir

$$\varkappa = 1{,}100 \text{ und } c_v = 19{,}85 \text{ cal.}$$

Im andern Falle, wenn wir die Reaktionsisochore benutzen

$$\varkappa = 1{,}1869 \text{ und } c_v = 10{,}62 \text{ cal.}$$

b. Stickstofftetroxyd unter dem Druck von 304 mm Quecksilber; Temperatur 23°; Dampfdichte $\Delta = 2{,}5432$; Dissoziationsgrad $x = 25{,}00\,\%$. Länge des Gasrohres 111,5 cm; Durchmesser 32 mm und Volumen 782,8 ccm.

λ	λ'	$\varkappa$
4,235	7,596	1,111
4,294	7,663	1,122
4,295	7,665	1,122
4,288	7,618	1,132
4,285	7,626	1,128
4,330	7,660	1,142
4,315	7,649	1,137
4,292	7,628	1,132
4,288	7,667	1,118
4,325	7,635	1,147
4,308	7,629	1,140
4,291	7,677	1,117
4,308	7,615	1,144
4,300	7,581	1,149
4,278	7,619	1,127
4,274	7,675	1,108
4,277	7,678	1,109
4,267	7,616	1,121
		Mittel 1,128

Es ergibt sich wie vorher, indem wir einmal mit der Dampfdichte, sodann mit der Reaktionsisochore rechnen,

$$\varkappa = 1{,}128 \text{ und } c_v = 15{,}50 \text{ resp.}$$
$$\varkappa = 1{,}234 \qquad c_v = 8{,}50$$

c. Stickstofftetroxyd unter dem Druck von 218 mm Quecksilber; Temperatur 22°; Dampfdichte $A = 2{,}4792$; Dissoziationsgrad $x = 28{,}24\,\%$. Länge des Gasrohres 126 cm; Durchmesser 38,75 mm; Volumen 1315,9 ccm. Umstehend die Messungen:

λ	λ'	$\varkappa$
4,888	8,564	1,135
4,873	8,541	1,134
4,882	8,548	1,137
4,862	8,535	1,131
4,855	8,552	1,125
4,858	8,535	1,129
4,872	8,541	1,133
4,862	8,539	1,130
4,861	8,548	1,127
4,851	8,536	1,125
4,864	8,536	1,131
4,858	8,545	1,126
4,847	8,529	1,125
4,835	8,547	1,115
4,861	8,540	1,129
4,873	8,524	1,139
4,856	8,547	1,125
4,879	8,551	1,134
4,858	8,537	1,128
4,877	8,548	1,134
	Mittel	1,130

Es ergibt wie unter a und b

$\varkappa = 1{,}130$ und $c_v = 15{,}27$ cal resp.

$\varkappa = 1{,}245$ $c_v = 8{,}10$ cal.

d. Stickstofftetroxyd unter dem Drucke von 106 mm Quecksilber; Temperatur 23,3°; Dampfdichte $\Delta = 2{,}2621$; Dissoziationsgrad $x = 40{,}54\,\%$. Länge des Gasrohres 128,5 cm, Durchmesser 36,4 mm, Volumen 1153,6 ccm.

Bei dieser Röhre ist zu erwähnen, daß der Druck nicht durch Analyse, sondern nur durch das Quecksilberbarometer bestimmt wurde. Als das Gasrohr nämlich gerade mit dem Glasmesser angeschnitten werden sollte, um die darin be-

findliche Salpetersäure zu analysieren, flog mit explosionsartiger Heftigkeit eine etwa Markstück große Glasscheibe vom obersten Ende ab; da durch den heftigen Gasstrom aus der Röhre ein Teil der Flüssigkeit in Form feinster Tropfen mit herausgeschleudert wurde, so konnte die Analyse nicht mehr ausgeführt werden. Die Ursache war eine vollkommene Zersetzung des gerade bei dieser Röhre im besonders reichlichen Ueberschuß genommenen Wasserstoffperoxyds und eine unterlassene Abkühlung der Röhre vor dem Anschneiden. Daher wurden die andern drei Röhren, die nach dieser Röhre analysiert wurden, vor dem Oeffnen stark gekühlt, um jeden Ueberdruck zu vermeiden. Da der am Barometer abgelesene Druck bei den vorhergehenden Röhren ziemlich genau dem durch die Analyse ermittelten Druck entsprochen hatte, so wurde der obige am Barometer abgelesene Druck von 106 mm der Berechnung von $\varkappa$ zugrunde gelegt.

λ	λ'	$\varkappa$
5,335	8,937	1,133
5,356	8,944	1,140
5,357	8,844	1,166
5,376	8,867	1,169
5,371	8,902	1,157
5,385	8,970	1,146
5,356	8,931	1,143
5,380	8,950	1,149
5,402	9,006	1,144
5,373	8,956	1,144
5,428	8,937	1,146
5,429	8,942	1,172
5,377	8,929	1,153
5,406	8,971	1,154
5,409	8,986	1,149
		Mittel 1,152

Wie vorher ergibt sich:

$$\varkappa = 1{,}152 \text{ und } c_v = 13{,}05 \text{ resp.}$$
$$\varkappa = 1{,}291 \text{ und } c_v = 6{,}82$$

Es besteht die Frage, ob für Stickstofftetroxyd, welches sich schon bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck entsprechend der Gleichung $N_2O_4 = 2NO_2$ dissoziiert, der Ausdruck $\frac{\partial p}{\partial \gamma}$ der allgemeinen Schallgeschwindigkeitsgleichung $c^2 = \frac{\partial p}{\partial \gamma} \varkappa$ bei den vorliegenden Schallschwingungen aus der Gleichung $pv = \text{const.}$ oder aus der Gleichung der Reaktionsisochore abzuleiten ist; mit anderen Worten also, ob ein solches zum Teil dissoziiertes Gas sich wie ein Gemisch zweier nicht miteinander reagierender Komponenten verhält wie z. B. Luft, oder ob das Gas seinen Dissoziationsgrad beim Hindurchsenden von Schallschwingungen ändert.

Nachstehend die Werte für $\varkappa$ und c_v entsprechend den beiden Gleichungen

$$\text{I.} \quad \varkappa = 1{,}4053 \cdot \Delta \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 \text{ und}$$

$$\text{II.} \quad \varkappa = 1{,}4053 \cdot \frac{2 - x}{2} \cdot 3{,}179 \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2$$

I.			II.		
$\varkappa$	c_v	p	x	$\varkappa$	c_v
1,100	19,85	599	19,51	1,187	10,62
1,128	15,50	304	25,00	1,234	8,50
1,130	15,27	218	28,24	1,245	8,10
1,152	13,05	106	40,54	1,291	6,82

Die Entscheidung wie $\varkappa$ zu berechnen ist, bringt die Untersuchung von Berthelot und Ogier über die spez. Wärme von N_2O_4 und die Arbeiten von Swart[4] und Schreber (l. c.),

4. Z. f. phys. Chem. 7. 120. 91.

die weiterhin das Zahlenmaterial von Berthelot und Ogier[5] kritisch bearbeitet haben. Schreber berechnet daraus $c_v = 12{,}85$ für N_2O_4 und $c_v = 6{,}43$ für NO_2. Wenn die erste Annahme zuträfe, daß sich das Gas wie ein Gemisch zweier nicht miteinander reagierender Komponenten verhält, so müßten sich die Molekularwärmen aus obigen Werten und dem Dissoziationsgrad berechnen lassen, und es müßten vor allem die c_v-Werte zwischen 12,85 und 6,43 liegen. Da dies nicht der Fall ist, so folgt, daß auch bei den schnellen Kompressionen der Schallwellen sich das Dissoziationsgleichgewicht verschiebt. Zur Entscheidung der anderen Frage, wieweit sich das Gleichgewicht beim Hindurchsenden von Schallschwingungen verschiebt, betrachten wir zunächst die beiden extremen Fälle: einmal, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit unendlich groß ist, das andre Mal, daß sie klein ist im Verhältnis zur Schallgeschwindigkeit. Oder anders ausgedrückt, daß im ersten Fall das neue Gleichgewicht sich momentan einstellt und im zweiten Fall, daß sich das alte, bei Zimmertemperatur bestehende Gleichgewicht nicht verändert. In diesem letzteren Falle muß sich das dissoziierende Stickstofftetroxyd wie ein gewöhnliches Gas verhalten und dafür haben wir schon oben die Gleichung aufgestellt. Um einen Ansatz aufzustellen für den ersten Fall, gehen wir von folgenden Ueberlegungen aus. Es ist c_v gleich der Molekularwärme $c_{v\,G}$, wie sie dem Gemisch von N_2O_4 und NO_2 entspricht, vermehrt um die Dissoziationswärme. Entsprechend ist c_p gleich der Molekularwärme $c_{p\,G}$ des Gemisches, vermehrt um die Dissoziationswärme und die äußere Arbeitsleistung. Es ist also

$$c_v = c_{v\,G} + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \left(-U\right) \text{ und}$$

$$c_p = c_{p\,G} + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p \left(-U + RT\right)$$

5. Ann. de chim. phys. 30. 382. 83.

Die beiden Größen $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p$ bestimmen wir aus den Gleichungen

$$pv = (1 + x)\,RT \qquad \text{und}$$

$$\ln \frac{1 - x^2}{x^2}\,\frac{T}{P} = -\frac{U}{RT} + \text{Konst.}$$

Es ergibt sich

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v = \frac{-U}{RT^2}\,\frac{x - x^2}{2 - x} \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = \frac{x - x^3}{2}\,\frac{1}{RT}\,(RT - U)$$

Dadurch erhalten wir für c_v und c_p

$$c_v = c_{vG} + 2\left(\frac{U}{RT}\right)\frac{x - x^2}{2 - x} \quad \text{und}$$

$$c_p = c_{vG} + (x - x^3)\left(1 - \frac{U}{RT}\right)^2$$

Daraus ergibt sich dann

$$\varkappa = \frac{c_{pG} + (x - x^3)\left(1 - \frac{U}{RT}\right)^2}{c_{vG} + 2\left(\frac{U}{RT}\right)^2 \frac{x - x^2}{2 - x}}$$

Wir sehen also, daß hier $\varkappa$ und c_p und c_v nicht mehr die gewöhnliche physikalische Bedeutung haben, weil zu den Molekularwärmen noch die Dissoziationswärme hinzukommt. c_{vG} und c_{pG}, die Molekularwärmen des Gemisches, ergeben sich leicht aus der Beziehung

$$c_{vG} = \frac{m' c_v' + m'' c_v''}{m}$$

wobei m' und m'' die Masse der beiden Komponenten im Gemisch und $m = m' + m''$ gleich der Gesamtmasse von N_2O_4 und NO_2 ist. c_v' und c_v'' sind die Molekularwärmen von

N_2O_4 und NO_2 (s. oben). Wir führen jetzt den durch hundert dividierten Prozentgehalt der einen Komponente, also im vorliegenden Fall den Dissoziationsgrad ein und erhalten

$$c_{vG} = c_v' + x(c_v'' - c_v')$$

Für c_{pG} gilt die bekannte Beziehung $c_{pG} = c_{vG} + R$. Diese Werte von c_{vG} und c_{pG} setzen wir in die obige Gleichung für $\varkappa$ ein und erhalten

$$\varkappa = \frac{c_v' + R + x(c_v'' - c_v') + (x - x^3)\left(1 - \frac{U}{RT}\right)^2}{c_v' + x(c_v'' - c_v') + 2\left(\frac{U}{RT}\right)^2 \frac{x - x^2}{2 - x}}$$

Wir erhalten so folgende Werte für $\varkappa$

$x = 0{,}1951$	$0{,}2500$	$0{,}2824$	$0{,}4054$
$\varkappa = 1{,}187$	$1{,}234$	$1{,}245$	$1{,}291$

Zur Entscheidung der Frage diskutieren wir die nachstehende Tabelle, in der sämtliche $\varkappa$-Werte, wie wir sie unter den oben aufgestellten Annahmen gefunden und berechnet haben, zusammengestellt sind. Die letzte Vertikalreihe enthält die Werte, wie sie sich aus c_{pG} und c_{vG} ergeben. In der 3. Vertikalreihe steht $\varkappa$ unter der Annahme verzeichnet, daß die Einstellung des Gleichgewichtes momentan erfolgt.

	Dissoz.		Gemisch	
	gef.	ber.	gef.	ber.
x	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$
0,1951	1,187	1,159	1,100	1,172
0,2500	1,234	1,194	1,128	1,179
0,2824	1,245	1,204	1,130	1,181
0,4054	1,291	1,230	1,152	1,196

Wir sehen hier in der ersten Gruppe, daß die gefundenen Werte durchweg größer sind als die berechneten. In der 2. Gruppe, in der $\varkappa$ als ein Gemisch zweier nicht miteinander

reagierender Komponenten behandelt ist, ist es umgekehrt: Die gefundenen Werte sind kleiner als die berechneten. Daraus können wir also den Schluß ziehen, daß die Reaktion noch nicht vollständig verlaufen ist. Die Verschiebung dürfte etwa — der Größenordnung nach — zur Hälfte eingetreten sein. Wie man sieht, schließen sich die unter der Annahme einer momentanen Einstellung berechneten Werte erheblich besser den Beobachtungen an, vor allem wird der Gang in den Beobachtungen erheblich besser wiedergegeben, als es bei den Werten der anderen Gruppen der Fall ist. Wie man weiter aus einer algebraischen Diskussion der letzten Gleichung für x ersieht, müssen die unter der Annahme einer unendlich großen Dissoziationsgeschwindigkeit berechneten Werte kleiner sein als die Werte, die man findet, wenn sich das neue Gleichgewicht noch nicht vollständig eingestellt hat. Dies Ergebnis haben wir oben gefunden. Denn je mehr die Reaktion bereits fortgeschritten ist, umso größer werden in der Gleichung für x die Glieder für die Dissoziationswärme und umso kleiner folglich die Werte für x. Um nun für x einen Ansatz aufzustellen, welcher die Dissoziationsgeschwindigkeit enthält, müssen vor allem die in den Ansatz eingehenden Konstanten sicherer bekannt sein, als sie es zur Zeit sind, da die beiden unter den angegebenen extremen Bedingungen berechneten Werte für x immerhin nur eine Differenz von wenigen Prozenten zeigen. Besonders die Dissoziationswärme muß möglichst sicher bekannt sein, weil sie quadratisch in die Gleichung für x eingeht und die Glieder für die Molekularwärme nur ca. 10 % ausmachen von den Gliedern, welche die Dissoziationswärme enthalten. In dieser Hinsicht dürfte am leichtesten ausführbar mit Aussicht auf große Genauigkeit ein von Nernst vorgeschlagener Versuch sein. Siehe hierüber Nernst; Theor. Chem. 5. Aufl. S. 653 f. Ebenso sind die Werte für c_v' und c_v'' recht unsicher; c_v' ist das Mittel aus den c_p-Werten: 13,92; 13,34; 14,86 und 17,26. Infolgedessen dürften die unter „Ge-

misch ber.“ verzeichneten Werte verhältnismäßig ungenau sein, während diese Unsicherheit in den Molekularwärmen bei den unter „Dissoz. ber.“ angegebenen Werten nur wenig Einfluß auf das Resultat hat, da, wie oben angegeben, die Molekularwärmen nur ca. 10 % von der Dissoziationswärme ausmachen. Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch darauf hingewiesen, daß sich mit Hilfe der angewandten experimentellen Grundlagen eine Methode ausfindig machen läßt, welche die Dissoziationsgeschwindigkeit direkt zu messen gestattet. Wenn man nämlich das Gas mit immer schnelleren Schallschwingungen untersucht, kommt man schließlich zu einer Schwingungszahl, bei der keine Verschiebung des Gleichgewichtes mehr eintritt.

B.

IV. Die spez. Wärme von Luft.

Ueber die beiden spec. Wärmen c_p und c_v, sowie über ihr Verhältnis $\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$ befinden sich in der Literatur eine große Anzahl von Messungen, die nach den verschiedensten Methoden ausgeführt sind und eine meist befriedigende Uebereinstimmung zeigen. Um einen leichteren Vergleich des ganzen vorliegenden Zahlenmaterials zu ermöglichen, sollen in den folgenden Zeilen bei allen Messungen in letzter Linie immer die c_p-Werte angegeben werden ev., wenn $\varkappa$ und c_v bekannt ist, mit Hilfe der Beziehung $c_p - c_v = 1{,}985$ cal.

A. $\varkappa$-Messungen.

Im Gegensatz zu allen anderen Gasen liegen bei Luft aus naheliegenden Gründen eine Anzahl Schallgeschwindigkeitsmessungen vor in freier Luft bei verschiedenen Temperaturen, die wegen ihrer prinzipiellen Einfachheit allen indirekten Methoden, wie z. B. Messungen von Wellenlängen nach der Interferenzmethode vorzuziehen sind. Aller-

dings ist hierbei eine Hauptfehlerquelle — die häufig bei den Messungen in freier Luft übersehen ist — zu erwähnen: Die Luftfeuchtigkeit, für die sich eine hinreichend genaue Korrektion nur schwer ermitteln läßt. Außerdem liegen noch eine größere Reihe indirekter Messungen vor. Berechnet man aus diesen letzteren Messungen die Werte von $\varkappa$, so ergibt sich eine ausgezeichnete Uebereinstimmung mit den direkt gemessenen $\varkappa$-Werten.

Der Berechnung von $\varkappa$ ist die Beziehung

$$c^2 = \frac{p}{\varrho} \varkappa$$

zugrunde gelegt, in der c die Schallgeschwindigkeit, p der Druck uud ϱ die Dichte sind. Hierbei ist bei der Berechnung der $\varkappa$-Werte von Luft aus folgenden Gründen die obige Schallgeschwindigkeitsgleichung herangezogen, wie sie für ideale Gase gilt. Aus der Arbeit von Koch[1] über das Verhältnis der spec. Wärme $\varkappa$ von Luft geht hervor, daß sich Luft beim Druck von 1 Atm. und 0^0 schon ideal verhält. Extrapoliert man nämlich die von Koch angegebene Kurve (l. c. p. 577) bis auf 0 Atmosphären, so sieht man, daß die Schallgeschwindigkeit unabhängig vom Druck ist, Luft sich also in dem Gebiet von 0 bis zu einigen Atmosphären wie ein ideales Gas verhält.

Ueber c sind gerade in neuerer Zeit mehrere Messungen gemacht, die unter sich, wenigstens in dem Intervall von $0—1000^0$, gut übereinstimmen, während dies bei den Messungen unter 0^0, die sich bis $—79^0$ erstrecken, nicht der Fall ist. Außerdem gibt dann noch Witkowski[2] Werte bis $—145^0$ an, die jedoch für die vorliegende Untersuchung ausscheiden müssen, weil sie (mit Ausnahme der in ihnen enthaltenen c_p-Werte) keine experimentelle Unterlage haben.

---

1. Abhandl. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. II. Kl. XXIII. Bd. II. Abt. 07 und Ann. d. Phys. 26. 551. 08; 27. 311. 08.
2. Bull. de l'Acad. de Cracovie. 1899.

a) Direkte Schallgeschwindigkeitsmessungen in freier Luft.

1. Greely[3]. Seine Messungen können Anspruch auf die größte Genauigkeit erheben, da sie das Mittel aus sehr vielen untereinander ausgezeichnet übereinstimmenden Versuchen sind. Die mit allen Hilfsmitteln abgesteckte Basis war 1279,2 m lang. Die nachstehende Tabelle enthält in der ersten Reihe die Temperatur, in der zweiten die Zahl der Beobachtungen und in der dritten die Schallgeschwindigkeit in m sec^{-1}.

t	—10,9	—25,7	—37,8	—45,6
z	53	114	164	205
c	326,1	317,1	309,7	305,6

2. Violle und Vauthier[4] haben aus Messungen bei $+12{,}5^0$ in feuchter Luft den Wert $c = 331{,}10$ für 0^0 und trockene Luft abgeleitet. Dieser Wert ist sicher zu klein, was hauptsächlich auf die bis jetzt nicht hinreichend genau bestimmbare Korrektion für die Luftfeuchtigkeit zurückzuführen ist. (Siehe auch hierüber Leduc; C. R. 127. 659. 98.)

Hier anschließend wäre noch die Arbeit von M. Thiesen[5] zu erwähnen, der nach der Methode des geschlossenen Resonators für 0^0 und reine Luft $c = 33192 \pm 5$ cm findet. Dieser Wert dürfte wohl als der zuverlässigste aller bisherigen Bestimmungen von c anzusehen sein. Außerdem stimmen die besten auf ganz anderen Wegen bestimmten Werte für c_p , c_v und $\varkappa$ mit dem hieraus berechneten völlig überein.

b) Indirekte Schallgeschwindigkeitsmessungen in Röhren.

Bei den folgenden Messungen, aus denen dann $\varkappa$ berechnet wird, siehe ausführlichere Angaben über die Zu-

3. Meteorol. Z. 7. 6. 90 und Phil. Mag. 30. 507. 90.
4. Ann. de chim. phys. (6.) 19. 306.
5. Ann. d. Phys. 25. 506. 08.

verlässigkeit der Resultate auch weiter unten unter Kohlendioxyd, da die meisten hier angeführten Autoren ebenfalls an Kohlendioxyd Messungen ausgeführt haben.

1. E. H. Stevens[6] arbeitet nach der Interferenzmethode und hat Messungen bis 1000° ausgeführt. Die in der am Schluß stehenden Tabelle angegebenen Werte sind den Kurven des Verf. direkt entnommen. Sie dürften die Schallgeschwindigkeit auf etwa 20 cm genau angeben und entspricht dies bei 1000° einer Genauigkeit von 0,3 ‰. Die Werte stimmen in sich gut und schließen sich auch an die Werte anderer Beobachter an.

Beides ist bei den Messungen von

2. R. Fürstenau[7], die das Gebiet von 200—500° umfassen, nicht der Fall, so daß sie zunächst nicht verwendet werden konnten (s. u. CO_2). Er findet zwar eine kleine Abnahme von $\varkappa$ mit der Temperatur bei seinen Messungen, schreibt dann aber (l. c. p. 761): „Die oben besprochenen Korrektionen würden, wie schon erwähnt, aus der gemessenen kleinen Abnahme von $\varkappa$ eine kleine Zunahme machen. Bei der Unsicherheit dieser Korrektionen kann man demnach $\varkappa$ bis auf 1 % als unveränderlich mit der Temperatur zwischen 0° und 500° annehmen.“

Sehr sicher dagegen dürften die beiden folgenden Werte sein bei 0° und 100°.

3. Wüllner[8] gibt für 0° $\varkappa = 1{,}40526$ uud für 100° $\varkappa = 1{,}40289$. Hieraus folgt im Vergleich mit dem weiter unten folgenden Wert von Röntgen bei 18° $\varkappa = 1{,}40496$. Die Versuche sind nach der Methode von Kundt ausgeführt mit reiner Luft.

4. Leduc[9] korrigiert diese Zahlen von Wüllner (s. u.

---

6. Verh. d. Phys. Ges. 3. 56. 01 und Ann. d. Phys. 7. 285, 02,
7. Ann. d. Phys. 27. 735. 08.
8. Wied, Ann. 4. 321. 78.
9. C. R. 127. 659. 98.

CO_2) und gibt für 0° an c = 331,95 und für 100° c = 387,8 statt der beiden Werte von Wüllner 331,898 und 387,7 m.

Hieran schließen sich dann die beiden Arbeiten bei tieferen Temperaturen an von

5. Witkowski (l. c.) und von Koch (l. c.), die beide nach der Kundtschen Methode arbeiten. Ihre Werte stimmen zwar unter sich bei Atmosphärendruck gut überein, schließen sich aber nicht an die anderen Werte an: sind doch beide Werte bei ca. —80° größer als der Wert von c_p bei 0°! Woher diese Abweichung kommt, läßt sich bei der äußerst sorgfältigen Arbeit von Koch schwer angeben. Nach meiner Vermutung ist sie in störenden Resonanzerscheinungen des benutzten Druckzylinders zu suchen, veranlaßt durch die starre Verbindung des letzteren mit dem schwingenden Stahlstab; außerdem vielleicht auch noch in der Unmöglichkeit, auf gute Resonanz einstellen zu können. Letztere hängt vielmehr vom Zufall ab, wodurch auch, wie Koch angibt, „ein beträchtlicher Prozentsatz der Versuche ganz fehlschlug". Eine direkte Bestimmung von $\varkappa$ enthält die klassische Arbeit von

W. C. Röntgen. Die Versuche sind im Prinzip nach Clément und Desormes ausgeführt und dürften die größte Zuverlässigkeit beanspruchen. Es ergibt sich bei 18° $\varkappa = 1{,}4053$.

b. c_v - Messungen.

Ueber c_v von Luft gibt es in der Literatur nur eine direkte Bestimmung von Joly[10] mit dem Dampfkalorimeter. Er findet, daß c_v mit der Dichte ϱ zunimmt und gibt die Gleichung $c_v = 0{,}1715 + 0{,}02788\ \varrho$. Dieser Wert bezieht sich auf Wasser von 15—20°; daraus folgt ein $c_v = 0{,}1715_4$ resp. 4,97 (seine Werte haben als Einheit gr, während wir

10. Proc. Roy. Soc. 55. 390. 94.

in Mol rechnen), während aus Regnaults und Wiedemanns c_p - Messungen die Werte 0,1688 (4,89) resp. 0,1702 (4,93) sich ableiten. Außerdem geben die beiden c_p - und die daraus berechneten c_v - Werte ein z das gut mit dem von Röntgen direkt gemessenen übereinstimmt, so daß der Wert von Joly zu groß sein muß. Ferner ist noch die mittlere spec. Wärme bei konstantem Volumen $c_{v\,m}$ bei hohen Temperaturen durch Explosionsversuche gemessen worden von Berthelot und Vieille (2800 °—4400 °), dann von Mallard und Le Chatelier (1300 °—2800 °) und von Langen, der $c_{v\,m} = 4{,}8 + 0{,}0006\,t$ angibt. In jüngster Zeit sind dann $c_{v\,m}$ Messungen von Pier[11] ausgeführt, die bis auf Bruchteile eines Prozent als sicher anzusehen sind. Pier gibt dafür die Formel $c_{v\,m} = 4{,}90 + 0{,}00045\,t$.

Aus den obigen, durch Explosionsversuche gewonnenen Werten würden (mit Ausnahme der Pierschen Messungen, die ausgezeichnet mit den besten auf anderen Wegen gewonnenen Resultaten übereinstimmen) für niedere Temperaturen Werte für c_p folgen, die wie weiter unten gezeigt wird, sicher zu groß sind. c_p steigt entschieden langsamer an.

c. c_p - Messungen.

Ueber die mittlere spez. Wärme bei konstantem Druck $c_{p\,m}$ liegen mehrere Messungen vor, die nach der Mischungsmethode von Delaroche und Bérard ausgeführt sind und von einander nur mäßige Abweichungen zeigen. Zuerst ist wohl $c_{p\,m}$ gemessen worden von

1. Regnault und zwar bei Temperaturen zwischen —30 ° und +217 ° und 1—12 Atmosphären. Er gibt folgende Werte an:

---

11. Z. f. Elektroch. 15. 536. 09.

t^0			$c_{p\,m}$
0^0	bis	$+ 100^0$	0,2374
0^0	„	$+ 217^0$	0,2375
-30^0	„	$+ 10^0$	0,2377

Er findet c_p von der Temperatur unabhängig und gibt als Mittelwert an $c_p = 0{,}2375$. Daß c_p nicht von der Temperatur unabhängig ist, darf nach neueren Untersuchungen als sichergestellt angenommen werden. Ferner bewies A. Leduc[12] aus Regnaults Messungen, daß sie einen konstanten Fehler von $^1/_{160}$ aufweisen, wodurch sie (statt 0,2375) gleich 0,239, dem von Wiedmann gefundenen Werte, würden. Ebenso bemerkt Swann (s. weiter unten), daß Regnaults Wärmekorrektion für die Zuleitung von Wärme vom Heizbad zum Kalorimeter aus Experimenten bestimmt ist, bei welchen kein Gas durch den Apparat strömte, so daß seine Zahlen dadurch um ungefähr $2^1/_2{}^0/_0$ zu klein würden.

Eine weitere recht sorgfältig ausgeführte Bestimmung rührt von

2. E. Wiedemann[13] her, der $c_p = 0{,}2389$ angibt, aber ebenfalls von der Temperatur unabhängig findet. Die Messungen erstrecken sich von $20—100^0$.

Ebenso findet

3. A. Witkowski[14] c_p bei Atmosphärendruck von der Temperatur unabhängig. Er gibt die Werte:

t			$c_{p\,m}$
-102^0	bis	$+17^0$	0,2372
$+ 20^0$	„	$+98^0$	0,2372

Eine neuere Bestimmung stammt von

12. C. R. 126. 1860. 98.
13. Pogg. Ann. 157. 1. 76.
14. l. c.

4. Holborn und Austin[15], deren Ergebnisse mit den von Regnault gefundenen Werten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Sie finden mit wachsender Temperatur ein geringes Ansteigen von c_p, für welches sie unter der Annahme, daß die zwischen 0^0 und 800^0 beobachtete Aenderung linear verläuft, folgende auf 1 gr bezogene Gleichung geben:

$$c_{p\,m} = c_o\,(1 + 0{,}000\,04\,t).$$

Außer diesen Arbeiten wären dann noch die Messungen von

5. Holborn und Henning[16] über $c_{p\,m}$ vonStickstoff zu berücksichtigen, da die Molekularwärmen von N_2 und Luft gleich sind. Sie geben die Gleichung:

$$c_{p\,m} = 0{,}2350 + 0{,}000\,019\,t.$$

Die letzte Bestimmung über c_p von Luft stammt vo n

6. Swann[17], der ohne nähere experimentelle Angaben in der angegebenen Abhandlung die beiden Werte angibt:

$$\text{bei } 20^0\ c_{p\,w} = 0{,}24173 \text{ und}$$
$$\text{„ } 100^0\ c_{p\,w} = 0{,}24301.$$

Hieraus ergibt sich für 0^0 $c_{p\,w} = 6{,}989$ (extrapoliert und auf 1 Mol bezogen) und für 100^0 umgerechnet $c_{p\,w} = 7{,}036$, Werte, die um ca. 1 % größer sind als alle anderen.

Berechnet man nun aus den vorliegenden Werten von $\varkappa$ die Mol.-Wärme c_v so sieht man, daß c_v mit der Temperatur zunimmt, und daß sich die Zunahme in guter Uebereinstimmung mit den gefundenen Werten in dem Intervall von 0—1000^0 durch die lineare Gleichung wiedergeben läßt:

---

15. Sitzungsb. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 175. 05 und Wiss. Abh. d. P. T. Reichsanst. 4. p. 131.

16. Ann. d. Phys. 23. 809. 07.

17. Proc. Roy. Soc. A. 82. 147. 09.

$$c_{v\,w} = c_v{}^0 + 0{,}000\,871\ t.$$

Die nachstehende Tabelle zeigt dies, wobei „berechnet" heißt, daß die eben aufgestellte Gleichung diesen Wert gibt:

	t	ber. c_v	gef. c_v	Diff.
Stevens	1000	5,77	5,77	± 0,00
„	900	5,68	5,69	+ 0,01
„	750	5,55	5,52	— 0,03
„	500	5,33	5,27	— 0,06
„	300	5,16	5,10	— 0,06
„	100	4,97	5,03	+ 0,06
Thiesen	0	4,90	4,90	± 0,00

Hierbei ist c_v bei 0^0 gleich 4,899 zu setzen. Dieser Wert ergibt sich als Mittel aus den drei in der letzten Tabelle angegebenen c_p - Werten bei 0^0.

Folgende Gleichungen sind bisher für die mittlere Molekular-Wärme aufgestellt:

$$c_v = 4{,}891 + 0{,}000\,275\ t$$
(Holborn und Austin; Luft c_{p_m})
$$c_v = 4{,}60 + 0.000\,532\ t$$
(Holborn und Henning; N_2 c_{p_m})
$$c_v = 4{,}90 + 0{,}000\,45\ t$$
(Pier; Explosionsversuche)
$$c_v = 4{,}90 + 0{,}000\,436\ t$$
(Verf. aus Schallgeschwindigkeit — $\varkappa$)

Wie man sieht, sind die in jüngster Zeit von Pier erhaltenen Werte in sehr guter Uebereinstimmung mit der letzten Gleichung, die aus Schallgeschwindigkeitsmessungen abgeleitet ist. Dagegen ergeben die beiden Gleichungen von Holborn und Austin, die aus $c_{p\,m}$-Messungen von Luft herrührt und von Holborn und Henning, die aus c_{p_m}-Messungen von Stickstoff herrührt, erheblich kleinere Werte als die beiden Gleichungen von Pier und vom Verfasser.

In der folgenden Tabelle ist dann zum Schluß eine Zu-

sammenstellung aller Werte gegeben. Die Spalte c_p 4) enthält die Werte, die zur Aufstellung der obigen Formel für die mittlere Molekularwärme führten. Zu bemerken ist noch: c_p 1) bedeutet, daß dies die Werte von Holborn und Austin, c_p 2) von Holborn und Henning, c_p 3) von Pier und c_p 4) die Werte des Verf. sind, die aus $\varkappa$ und $c_p - c_v = 1{,}985$ berechnet wurden.

t	c	$\varkappa$	c_p 1)	c_p 2)	c_p 3)	c_p 4)	Beobachter
1000	701	1,3440	7,426	7,645	7,785	7,755	Stevens
900	674	1,3484	7,371	7,543	7,695	7.682	„
750	632	1,3594	7,289	7,380	7,560	7,508	„
500	552,8	1,3765	7,151	7,115	7,335	7,257	„
300	478,1	1,3890	7,041	6,903	7,155	7,088	„
100	386,5	1,3944	6,931	6,691	6,975	7,018	„
100	387,8	1,4031	6,931	6,691	6,975	6,909	Leduc
100	387,7	1,40289	6,931	6,691	6,975	6,912	Wüllner
0	331,893	1,40526	6,876	6,585	6,885	6,883	„
0		1,4053	6,876	6,585	6,885	6,883	Röntgen
0	331,92.	1,40513	6,876	6,585	6,885	6,885	Thiesen
— 10,9	326,1	1,4126	6,870	6,573	6,875	6,796	Greely
— 25,7	317,1	1,4157	6,862	6,558	6,862	6,760	„
— 37,8	309,7	1,4198	6,855	6,545	6,851	6,713	„
— 45,6	305,6	1,4299	6,851	6,537	6,844	6,602	„
— 78,5	280,14	1,4048	6,833	6,502	6,814	6,889	Witkowsky
— 79,3	279,48	1,4040	6,832	6,501	6,814	6,898	Koch

V. Die spez. Wärme von Kohlendioxyd.

Ueber die beiden spez. Wärmen von CO_2 bei konstantem Druck und konstantem Volumen c_p und c_v, sowie auch über das Verhältnis dieser beiden Wärmen $\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$ liegen eine große Zahl Messungen vor, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt sind und nur eine geringe Uebereinstimmung untereinander zeigen. In den folgenden Zeilen soll nun zunächst ein kritischer Ueberblick über das vorliegende Zahlenmaterial gegeben werden, um daraus dann den wahrscheinlichsten Wert ermitteln zu können.

a. c_p - Messungen.

Die folgenden c_p - Messungen 1 -4 sind nach der Methode von Delaroche und Bérard ausgeführt.

1. Regnault[1]. Die Versuche sind mit größter Sorgfalt und großen Mitteln ausgeführt, doch dürften die daraus abgeleiteten Zahlen nach neueren Ergebnissen (mit Ausnahme des Chlor-Wertes) zu klein sein (siehe Regnaults Messungen über Luft, die einen konstanten Fehler aufweisen). Dann findet sich bei Swann (siehe unten) die Bemerkung, daß Regnaults Wärmekorrektion für die Zuleitung von Wärme vom Heizbad zum Kalorimeter aus Experimenten bestimmt ist, bei denen kein Gas durch den Apparat strömte, so daß seine Zahlen dadurch um ungefähr $2^1/_2\,^0/_0$ zu klein würden. Dazu kommt noch, daß Regnault die spez. Wärme der Luft von der Temperatur unabhängig findet, was nach neueren Messungen sicher nicht der Fall ist, so daß auch dadurch seine Werte von CO_2 an Zuverlässigkeit verlieren dürften.

Folgende Werte für $c_{p\,m}$ von CO_2 gibt er an:

-28^0 bis $+\ 7^0$	0,18427
$+15^0$ bis $+100^0$	0,20246
$+11^0$ bis $+214^0$	0,21691

Für diese Werte gibt er eine quadratische Interpolationsformel an, die für $c_{p\,w}$ liefert:

0^0	0,1870
20^0	0,1927
100^0	0,2145
200^0	0,2396

Die spez. Wärme nimmt also in dem Intervall von 0^0—200^0 um über $28\,^0/_0$ zu.

---

1. l. c.

2. E. Wiedemann[2] arbeitet ähnlich wie Regnault, nur mit viel kleineren Mitteln, und gibt Werte an, die, wie er selbst in seiner Arbeit nachweist, an Genauigkeit sicherlich nicht hinter denen von Regnault zurückstehen. Folgende Werte für die wahre spez. Wärme $c_{p\,m}$ lassen sich aus seinen Messungen ableiten:

0^0	0,1952
20^0	0,1995
100^0	0,2169
200^0	0,2387

Die spez. Wärme steigt also in dem Intervall von $0-200^0$ um über $22\,^0/_0$.

3. Lussana[3] gibt ohne nähere Angaben in der angegebenen Stelle für

$$0^0 \quad c_{p\,w} = 0{,}2013$$

4. L. Holborn und F. Henning[4]. Hier ist außerdem noch eine frühere Arbeit zu erwähnen von L. Holborn und L. Austin[5]. In der ersten Arbeit von 1905 erstrecken sich ihre Messungen bis 800^0 und stimmen sehr gut mit den neuen Messungen von 1907, die sich bis 1400^0 erstrecken. Als Formel geben sie

$$c_{p\,m} = 0{,}2010 + 0{,}0_4 \quad 742\,t - 0{,}0_7 \quad 18\,t^2$$

Damit sind sie in das Gebiet der Explosionsversuche gekommen, die bei 1300^0 beginnen (s. weiter unten). Aus ihrer Formel ergeben sich für $c_{p\,w}$ folgende Werte

0^0	0,2010
20^0	0,2039
100^0	0,2153

2. l. c.
3. Beibl. d. Ann. 19. 157. 95.
4. l. c.
5. l. c.

200 ⁰	0,2285
1200 ⁰	0,3013
1400 ⁰	0,3029

5. F. G. Swann[6] arbeitet nach einer von Callendar angegebenen elektrischen Strömungsmethode und gibt ohne nähere Angaben zwei $c_{p\ w}$-Werte bei 20⁰ und 100⁰. Die beiden anderen Werte bei 0 ⁰ und 200 ⁰ sind daraus unter der Annahme eines linearen Verlaufes von c_p mit der Temperatur extrapoliert.

0 ⁰	0,19722
20 ⁰	0,20202
100 ⁰	0,22121
200 ⁰	0,24519

Zusammenstellung der Messungen 1—5. Die Angaben sind wahre Molekularwärmen; ein * bedeutet, daß die Werte extrapoliert sind.

t	Regn.	Wied.	Luss.	H. u. H.	Swann.
0 ⁰	8,23	8,59	8,86	8,84	8,68*
20 ⁰	8,48	8,78		8,97	8,89
100 ⁰	9,44	9,54		9,47	9,73
200 ⁰	10,54	10,50		10,05	10,79*

b. c_v - Messungen.

1. Messungen von $c_{v\ m}$ aus Explosionsversuchen.

Die älteren aus Explosionsversuchen gewonnenen Messungen von $c_{v\ m}$ durch Berthelot und Vieille, sowie Mallard und Le Chatelier sind bereits mehrfach kritisch bearbeitet worden — siehe z. B. Langen; Forschungsarbeiten, hrsg. v. Ver. d. Ing. Heft 8 —, so daß sich hier eine näheres Eingehen darauf erübrigt. Beide ergeben einen zu hohen Temperaturkoeffizienten der spez. Wärme. Eine bedeutend

6. l. c.

größere Sicherheit in den Ergebnissen dürfte dann die eben erwähnte spätere Arbeit von Langen gewähren, die aber jetzt ebenfalls durch den Fortschritt in der experimentellen Technik überholt ist. Hierüber siehe die Arbeit von Pier; Z. f. Elektroch. 15. 536. 09. Langen gibt für seine Versuche über die mittlere Molekularwärme von CO_2 die Formel

$$c_{v\,m} = 6{,}70 + 0{,}0026\ t.$$

2. Joly[7] benutzt das Dampfkalorimeter. Für 0^0 folgt aus seinen Angaben $c_v = 7{,}28$, ein Wert der viel größer als alle anderen ist.

3. Voller findet durch eine direkte Methode $c_v = 6{,}56$ cal für Zimmertemperatur.

c. $\varkappa$-Messungen.

Fast alle $\varkappa$-Messungen von Gasen kann man in zwei Gruppen einteilen[9]. Die eine bilden die direkten Methoden, bei denen $\varkappa$ aus Druck-, Volumen- oder Temperaturmessungen bestimmt wird, die andere die indirekten, bei denen außer den obigen Größen noch die Schallgeschwindigkeit oder eine mit dieser zusammenhängenden Größe gemessen wird. Unter den direkten Methoden ist am bekanntesten die von Clément und Desormes[10], unter den indirekten die Kundtsche[11] Methode der Staubfiguren.

Direkte Methode.

1—5 im Prinzip nach Clément und Desormes.

1. Masson[12] bringt keine Wärmekorrektion für Leitung und Strahlung an. Als Wert gibt er für Zimmertemperatur ohne nahere experimentelle Angaben $\varkappa = 1{,}30$.

---

7. l. c.
8. l. c.
9. Maneurrier, Journ. d. phys. 4. 445. 95.
10. Journ. de phys. 89. 321, 428. 19.
11. Pogg. Ann. 127. 497. 66.

2. Cazin[13] hat ebenfalls in seiner ersten Arbeit keine Wärmekorrektion angebracht, so daß deshalb die Zahlen wenig Wert haben; in der anderen Arbeit hat er zwar eine — jedoch zu große — Korrektion, kann aber, wie er selbst angibt, während eines Versuches sein Versuchsgefäß nicht vor Temperaturschwankungen schützen, so daß er selbst seine Zahlen in seiner ersten Arbeit für besser hält. Eine kritische Untersuchung dieser ersten Arbeit findet sich bei Röntgen (s. weiter unten l. c.). Folgende Werte gibt er für Zimmertemperatur in der ersten bezw. zweiten Arbeit an:

$$\varkappa = 1{,}291 \text{ und } \varkappa = 1{,}305.$$

3. Röntgen[14]. Seine Versuche sind mit größter Sorgfalt ausgeführt und dürften wohl die besten von denen nach dieser Methode sein. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$\varkappa = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3}$$

wobei Röntgen bemerkt: „. . . wiewohl ich mir sehr gut bewußt war, daß dieser Ausdruck nur Gültigkeit hat für ideelle Gase; ich fand nämlich, daß bei Benutzung einer genaueren Formel . . . die erhaltenen Werte von $\varkappa$ nicht von dem mittelst obigen Ausdrucks berechneten, merklich verschieden waren." Er gibt eine Wärmekorrektion und findet für $t = 19{,}5^0$ $\varkappa = 1{,}3052$.

4. De Lucchi[15] bringt keine Wärmekorrektion an und arbeitet mit einem viel zu kleinen Versuchsgefäß — 4 l! —. Er findet für $20^0 - 25^0$ $\varkappa = 1{,}292$.

5. O. Lummer und E. Pringsheim[16] haben schon 1887

12. Ann. de chim. phys. 53. 257. 58.
13. ib. 66. 206. 62. und 20. 251. 70.
14. Pogg. Ann. 148. 580. 73.
15. Repert. d. Ph. (Exner) 19. 249. 83.
16. Wied, Ann. 64. 555. 98.

im wesentlichen dieselben Versuche gemacht, doch waren die erhaltenen Resultate zu klein, wenn sie auch untereinander gut stimmten (dieselben; Verh. d. Phys. Ges. 1887 p. 136). Zur Berechnung benutzen sie

$$\varkappa = \frac{\log \frac{p_1}{p_2}}{\log \frac{p_1}{p_2} - \log \frac{T_1}{T_2}}$$

die sich aus $pv^{\varkappa} = \text{const.}$ und $pv = RT$ ergibt. Diese Arbeit ist mit größter experimenteller Sorgfalt ausgeführt, doch dürften die erhaltenen Werte (mit Ausnahme von H_2) zu klein sein durch äußere Wärmezufuhr, verursacht durch eine große Ausströmungszeit, die wiederum durch die großen Ueberdrucke, mit denen die Verff. arbeiten, bedingt ist. Sie geben für $7^0 - 15^0$ an $\varkappa = 1{,}2995$.

6. P. A. Müller[17] arbeitet nach einer zuerst von Aßmann angegebenen Methode. Der Fehler dieser Methode ist, daß die Schwingungen nicht adiabatisch sind, weil ihre Dauer zu groß ist (größer als $^1/_2$ sec), und weil das Gefäß viel zu klein ist (kaum $1^1/_2$ l). Er gibt bei 20^0 an $\varkappa = 1{,}2653$.

7. Maneuvrier und Fournier[18]) benutzten die Beziehung $\varkappa = dp_q / dp_t$ (Theorem von Reech). dp_q und dp_t sind unendlich kleine adiabatische und isotherme Aenderungen des des Druckes, welche derselben unendlich kleinen Volumänderung entsprechen. Sie bestimmen durch graphische Extrapolation aus ihren endlichen Druckänderungen den $\lim dp_q / dp_t$ der gleich $\varkappa$ ist. Ihr Verfahren leidet, wie sie selbst schreiben, an dem Mangel, daß bei der Extrapolation die einzelnen aufeinanderfolgenden Kurvenpunkte nicht derselben Temperatur und demselben Druck entsprechen. Sie geben für Zimmertemperatur an $\varkappa = 1{,}298$.

---

17. ib. 18. 94. 83 und Ber. chem. Ges. 16. 214. 83.
18. C. R. 123. 228. 96.

Indirekte Methode.

Ein Teil der $\varkappa$-Werte mußte hier mit neueren Zahlen und mit einer Zustandsgleichung umgerechnet werden, die den tatsächlichen Gasverhältnissen Rechnung trägt. Hierzu wurde die Zustandsgleichung von van der Waals benutzt, wobei die Konstanten a und b aus den kritischen Daten berechnet sind. Nach Guye ist a = 0,00727 und b = 0,00192. Im übrigen ist die Berechnung ganz analog der bei Ammoniak angegebenen. Bei Umrechnungen wurde dann als Schallgeschwindigkeit der Luft bei 0° 33 192 cm sec^{-1} zugrunde gelegt.

Unter den indirekten Methoden wären zunächst als einfachste Bestimmung von $\varkappa$ die Ableitung aus der direkt beobachteten Schallgeschwindigkeit zu erwähnen.

1. Regnault[19] hat eine direkte Messung der Schallgeschwindigkeit in Gas- und Wasserleitungsröhren gemacht. Er findet, daß die Schallgeschwindigkeit mit der Entfernung von der Schallquelle abnimmt und gibt die Werte 0,7848 und 0,8009 (c von Luft = 1), welchen bei 0° entsprechen würden 260,5 und 265,8 cm sec^{-1}. Diese Werte sind für eine Berechnung von $\varkappa$ nicht zu gebrauchen, zumal die Gase nicht rein waren und Temperaturangaben fehlen.

2—4 Bestimmungen von $\varkappa$ aus Schallgeschwindigkeitsmessungen, indem Pfeifen mit CO_2 angeblasen und Tonhöhe und Wellenlänge bestimmt wurden.

2. Dulong[20] bläst ein und dieselbe Pfeife mit verschiedenen Gasen an und bestimmt die Tonhöhe, aus der sich dann, da die Wellenlänge konstant ist, c und damit $\varkappa$ ergibt. Da jedoch seine Messungen sehr unsicher sind, so ist $\varkappa = 1{,}3385$ für Zimmertemperatur ohne jeden Wert.

3. Masson[21] nimmt die Versuche von Dulong auf und

19. C. R. 66. 209. 68.
20. Ann. de chim. phys. 41. 113. 29.
21. Ann. de chim. phys. 53. 257. 58.

gibt ohne nähere wesentliche experimentelle Angaben für 5^0 $\varkappa = 1{,}28869$ an. Rechnet man seine Werte um mit neueren Zahlen (Dichte von $CO_2 = 1{,}9768$), so ergibt sich $\varkappa = 1{,}2788$.

4. Zoch[22] bringt ebenfalls Pfeifen zum Tönen, wobei ihm als Hauptschwierigkeit entgegentritt, eine Korrektion für den Einfluß des Pfeifenmundstückes auf die Schallgeschwindigkeit zu finden. Sein Wert $c = 281{,}910$ ist im Vergleich zu allen anderen Werten jedenfalls viel zu groß und wegen der Unsicherheit seiner Korrektion zur Berechnung von $\varkappa$ ungeeignet.

5—8 Arbeiten nach der Interferenzmethode von Quincke.

5. Martini[23] findet bei 7^0 $c = 266{,}7$ und bei 0^0 $c = 262{,}6$ m sec^{-1}, woraus sich $\varkappa = 1{,}345$ bei 0^0 ergibt. Hieraus folgt $c_p = 7{,}89$, ein Wert also, der noch um 4% kleiner ist als der Wert von Regnault. Da von letzterem gezeigt ist, daß er sicher zu klein ist, so ist dieser Wert von Martini bei der Zusammenstellung am Schluß fortgelassen.

6. James Webster Low[24] findet bei diesen Versuchen, daß er die Maxima der Tonstärke viel deutlicher einstellen kann als die Minima. Es zeigt sich also hier die in der Subjektivität der Methode liegende Unsicherheit. Er rechnet seinen Wert für den freien Raum um und gibt an $c = 257{,}26$ und $\varkappa = 1{,}2914$ bei $12^0 - 20^0$. (Zum Vergleich sein jedenfalls zu kleiner Wert für Luft $c = 330{,}88$ und $\varkappa = 1{,}3968$). Da dieser Wert von c um ca. 4% kleiner ist als alle anderen Beobachtungen, so ist er in die Zusammenstellung am Schluß nicht mit aufgenommen.

7. O. Buckendahl[25]. Bei den Versuchen scheinen störende Resonanzerscheinungen zwischen dem ganzen Rohrsystem und der Gasmasse aufgetreten zu sein, deren

22. Pogg. Ann. 128. 497. 66.
23. Beibl. d. Ann. 5. 1881 und 18. 1903.
24. Wied, Ann. 52. 641. 94 und Phil. Mag. 38. 249. 94.
25. Diss. Heidelberg 06.

Entstehung sich nicht entdecken ließ. So schreibt Buckendahl: „. . . eine auffallende Erscheinung ist jedoch die Tatsache, daß die Minima bei derselben Stellung des Apparates und des Kopfes zuweilen sehr scharf hörbar waren, ein andermal wieder sehr verschwommen auftraten.“ Er findef bei 0^0 $\varkappa = 1{,}2990$ und bei 1080^0 $\varkappa = 1{,}2899$, also die geringe Abnahme von $0{,}7\,\%$ in dem Intervall von 0^0—1080^0! Diesen Zahlen dürften aber bei den Unsicherheiten, die der Methode in dieser Form noch anhaften, nicht sehr zuverlässig sein, zumal große Fehler durch Diffusion mit der äußeren Luft, durch Strömungen in dem Gase u. a. nicht ausgeschlossen, ja zum Teil wahrscheinlich sind.

8. R. Fürstenau[26] benutzt dieselbe Methode in der modifizierten Form der Resonanzmethode, die er noch weiter vervollkommnet. Wenn auch die Diffusion mit der äußeren Luft vermieden ist und auch die subjektiven Einflüsse vermindert sind (er beobachtet die leichter meßbaren Maxima), so treten dafür andere Fehler auf, wie die ganz unsichere Korrektion für die Wellenlänge (hervorgerufen durch die ungleichmäßige Erwärmung des Messingrohres, Resonanzerscheinungen im Umhüllungsrohr u. a. Für 13,5 -16,5 gibt er unter Berücksichtigung des Gaszustandes an $\varkappa = 1{,}3008$ und für $484{,}5^0$ $\varkappa = 1{,}2506$. Diesen Wert rechnet er dann mit anderen Korrektionen um und erhält $\varkappa = 1{,}2722$, woraus er schließt, daß seine Korrektionen im ersten Falle von der Temperatur abhängig und bei höherer Temperatur jedenfalls zu klein sind.

9—12 Arbeiten nach der Kundtschen Staubfiguren-Methode.

9. Kundt. Der hier mitgeteilte Wert findet sich in der Arbeit von Röntgen l. c. p. 612 angegeben. Es ergibt sich bei 16^0 $c = 0{,}77857 \cdot c_{\text{Luft}}$, woraus $c = 265{,}89$ und

26. Ann. d. Phys. 27. 735. 08.

$\varkappa = 1{,}299$ folgen würde, wenn man $c_{Luft} = 341{,}52$ bei 16^0 annimmt.

10. Wüllner[27]. Seine unter einander sehr gut übereinstimmende Messungen sind äußerst sorgfältig ausgeführt und dürften die besten unter den nach einer indirekten Methode erhaltenen sein. Jedoch rechnet er mit idealen Gasen und gibt folgende Werte an: bei 0^0 $\varkappa = 1{,}31131$ und bei 100^0 $\varkappa = 1{,}28212$. Dann berechnet er für 19^0 zum Vergleich mit Röntgens Wert 1,3052 den Wert 1,3071.

Eine Umrechnung seiner Werte mit Hilfe der Zustandsgleichung von van der Waals unter Anbringung einer Korrektion für die Wellenlänge (weil die Wellen bei verschiedenen Temperaturen erzeugt und gemessen sind) ergibt für 0^0 $\varkappa = 1{,}3097$ und für 100^0 $\varkappa = 1{,}2776$.

11. A. Leduc[28]. Diese Arbeit enthält keine eigenen Messungen, sondern bringt eine Korrektion und Neuberechnung der Zahlen von Wüllner, wobei der wirkliche Gaszustand berücksichtigt wird. Er findet so für 0^0 $\varkappa = 1{,}3190$ und für 100^0 $\varkappa = 1{,}2827$.

12. Capstick[29] bringt ebenfalls Korrektionen für den Gaszustand an und gibt ohne nähere experimentelle Angaben $\varkappa = 1{,}308$.

An diese nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Messungen seien hier noch einige allgemeine Bemerkungen geknüpft. Bei all diesen Experimenten muß man sich immer vergegenwärtigen, daß sämtliche Formeln nur für ideale Gase gelten. Ferner dürfen nur unendlich kleine Druckänderungen angewandt werden, während in praxi zum Teil erhebliche benutzt sind. Es ist dann noch zu bemerken: bei den direkten Methoden, daß die Versuche wegen der oft sehr großen Ausströmungszeit nicht adiabatisch sind und sich Temperatur- und Druckschwankungen wegen der

27. Wied, Ann. 4. 321. 78.

großen Versuchsdauer nur schwer vermeiden lassen; bei den indirekten Methoden, daß bei engen Röhren der Einfluß der Rohrwände sich geltend macht, daß bei der Interferenzmethode die Messungen subjektiv sind, und daß schließlich die zur Berechnung von $\varkappa$ nötigen Konstanten nicht immer genügend bekannt waren. Uebersieht man nun alle obigen Messungen, so findet man, daß sich als die einwandfreiesten Werte die von Röntgen und von Wüllner resp. Leduc ergeben, also auch hier bei Kohlendioxyd gerade dieselben Messungen, die sich auch bei den $\varkappa$-Werten von Luft als die besten herausgestellt haben. Im folgenden sind dann noch die Werte von Low, Kundt und Capstick in Betracht gezogen, bei denen allerdings alle näheren experimentellen Angaben fehlen. Dagegen sind sämtliche anderen Messungen aus den jedesmal im Text angeführten Gründen unberücksichtigt gelassen.

0^0	20^0	100^0	
8,23	8,48	9,44	Regnault
8,59	8,78	9,54	Wiedemann
8,86	—	—	Lussana
8,84	8,97	9,47	Holborn und Henning
8,68	8,89	9,73	Swann
—	8,52	—	Voller
—	8,79	—	Kundt
8,56	8,60	9,26	Wüllner
8,55	—	—	Leduc
—	8,65	—	Röntgen
—	8,60	—	Capstick

Bildet man nunmehr das Mittel aus allen Werten, so erhält man bei

$$0^0 : 8{,}62;\quad 20^0 : 8{,}70;\quad 100^0 : 9{,}49.$$

Daraus würden sich dann folgende Werte für c_v ergeben bei denselben Temperaturen:

$$8{,}62 - 2{,}03 = 6{,}59;\quad 8{,}70 - 2{,}02 = 6{,}68;\quad 9{,}49 - 2{,}01 = 7{,}48.$$

---

28. C. R. 129. 659. 98.

29. Proc. Roy. Soc. 57. 322. 95 und Phil. Trans. 185. A. 1. 94,

Wir erhalten also als Resultat,

	c_p	c_v
0^0	8,62	6,59
20^0	8,70	6,68
100^0	9,49	7,48

Unter den experimentell bestimmten c_p-Werten entspricht am besten den Verhältnissen der Wiedemannsche Wert. Dies zeigt die nachfolgende Uebersicht. Hier enthält Spalte 1 die Temperatur, Spalte 2 die $\varkappa$-Werte. Bei diesen bedeutet: v. d. W., daß der Wüllnersche Wert mit Hilfe der Zustandsgleichung von van der Waals auf den tatsächlichen Gaszustand umgerechnet ist. Die folgenden beiden Spalten enthalten dann die c_p-Werte von Wiedemann und Swann. In der nächsten Spalte ist das mechanische Wärmeäquivalent E mit Hilfe des in derselben Reihe stehenden $\varkappa$ und der beiden c_p-Werte ausgerechnet. Die letzte Spalte enthält die Werte von c_p, wie sie sich aus den $\varkappa$-Wert derselben Reihe und $E = 418{,}89 \cdot 10^5$ ergeben.

Zur Berechnnng von E und c_p dient die Gleichung

$$1 = \frac{1}{E}\cdot\frac{1}{c_p}\cdot\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\cdot T\cdot\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial T}\cdot 22\,412 \cdot 1\,013\,250$$

wobei die Werte von $\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial T}$ aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung ermittelt wurden. Die Konstanten a und b sind hierbei dieselben wie oben.

t	$\varkappa$		c_p		$E \cdot 10^{-5}$		c_p
			Wied.	Swann	Wied.	Swann	
0	1,319	Leduc	8,59	8,68	414,5*	410,2	8,49
0	1,31131	Wüllner			416,1	411,7	8,53
0	1,3097	v. d. W.			419,6	415,3	8,61
20	1,308	Capstick	8,78	8,89	409,5	404,2	8,58
20	1,3071	Wüllner			410,5	405,4	8,60
20	1,3052	Röntgen			412,5	407,4	8,65
100	1,2827	Leduc	9,54	9,73	399,0*	391,2	9,11
100	1,28212	Wüllner			401,5	393,6	9,14
100	1,2776	v. d. W.			406,5	398,6	9,26

Die beiden Zahlen von Leduc mit einem * sind seiner Arbeit C. R. 127.860.98. entnommen, wo er dieselbe Berechnung vornimmt. Er findet dort ähnliche Ergebnisse, insbesondere ist bei höherer Temperatur die Uebereinstimmung wenig befriedigend.

C. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Kundsche Methode in der von U. Behn und H. Geiger angegebenen modifizierten Form gewährt die Möglichkeit, Gase unter geringen Drucken zu untersuchen, bei denen sich die Gase nahezu ideal verhalten.

2. Da Gase unter geringem Druck eine große Temperaturempfindlichkeit der Resonanzeinstellung zeigen, wurde neben der Abstimmung durch Gewichte auch in kleinen Grenzen eine Temperaturabstimmung benutzt.

3. Die Mol.-Wärme von Chlor ist bei 16° unter dem Druck von 1 Atm.

$$c_v = 6{,}13 \text{ cal}$$

und bei 16° unter dem Druck von $^1/_5$ Atm.

$$c_v = 5{,}85 \text{ cal.}$$

4. Die Mol.-Wärme von Ammoniak ist bei 20° unter dem Druck von 1 Atm.

$$c_v = 6{,}66 \text{ cal.}$$

bei 17° unter dem Druck von $^1/_2$ Atm. ebenfalls

$$c_v = 6{,}66 \text{ cal.}$$

und bei 17° unter dem Druck von $^1/_5$ Atm.

$$c = 6{,}64 \text{ cal.}$$

5. Es wurde festgestellt, daß sich das Dissoziationsgleichgewicht von Stickstofftetroxyd beim Hindurchsenden von Schallschwingungen verschiebt, daß sich also das Gas nicht wie ein Gemisch zweier nicht mit einander reagierenrender Komponenten verhält. Infolgedessen konnte die spez. Wärme nicht ermittelt werden, weil die Größe der Verschiebung des Gleichgewichts unbekannt ist.

6. Die Mol.-Wärme von Luft ist bei 0^0 unter dem Druck von 1 Atm.

$$c_v = 4{,}90 \text{ cal.}$$

und die mittlere Mol.-Wärme in dem Intervall von 0^0—1000^0 läßt sich wiedergeben durch die lineare Gleichung

$$c_v = 4{,}90 + 0{,}000\,436\,t.$$

7. Die Mol.-Wärme von Kohlendioxyd ist bei 0^0 unter dem Druck von 1 Atm.

$$c_v = 6{,}59 \text{ cal.}$$

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, für die vielfache Anregung und das fördernde Interesse bestens zu danken. Auch Herrn Dr. Encken und Herrn Dr. v. Wartenberg bin ich zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Keutel, wurde geboren am 14. Mai 1886 zu Hannover als Sohn des Oberlehrers Prof. Dr. phil. Keutel. Ich bin evangelischer Konfession. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Lyceum II zu Hannover, das ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Hierauf studierte ich 3 Semester in Marburg Mathematik, Physik und Chemie. Ich bestand dort im Oktober 1906 das Verbandsexamen und wandte mich dann zur Fortsetzung meiner Studien nach Berlin, wo ich mich neben Chemie und Mathematik hauptsächlich mit Physik und physikalischer Chemie beschäftigte. Die Promotionsprüfung bestand ich am 14. Juli 1910.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.